

THÈSE

présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour obtenir
le diplôme de Docteur du 3^e Cycle
(Physique Supérieure)

par

Pierre PONCET

Licencié ès-Sciences

APPLICATION DE LA MÉTHODE DU CHAMP CRISTALLIN AUX SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES : CATION D'UN MÉTAL DE TRANSITION SOLVATÉ PLACÉ DANS UN CHAMP INHOMOGÈNE.

Soutenue le 9 juillet 1964
devant la commission d'examen :

MM. JANIN, Président

LAFORGUE

GRANDMONTAGNE

} Examineurs

THÈSE

présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour obtenir
le diplôme de Docteur du 3^e Cycle
(Physique Supérieure)

par

Pierre PONCET

Licencié ès-Sciences

**APPLICATION DE LA MÉTHODE DU CHAMP CRISTALLIN
AUX SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES :
CATION D'UN MÉTAL DE TRANSITION SOLVATÉ
PLACÉ DANS UN CHAMP INHOMOGENÈ.**

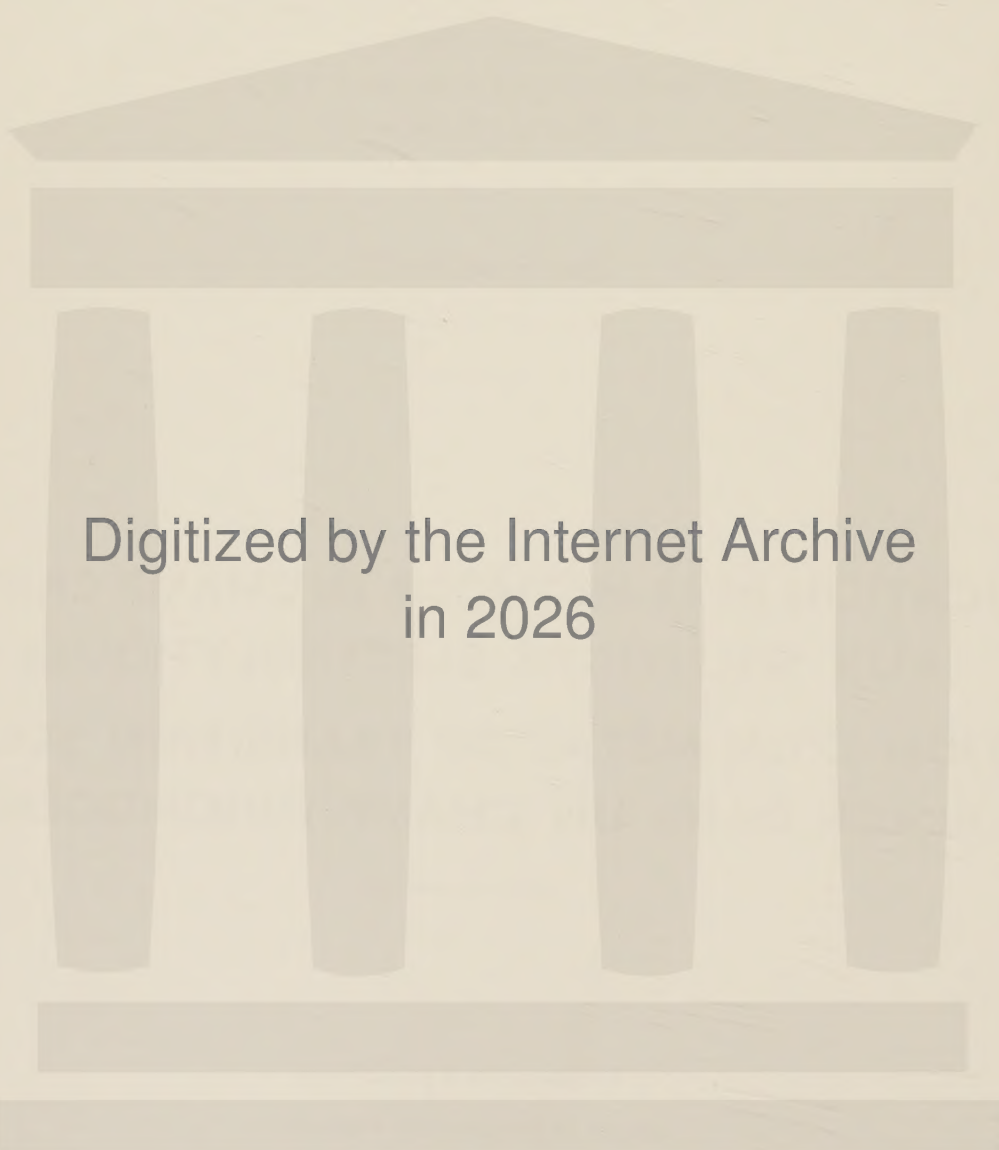
Soutenue le 9 juillet 1964
devant la commission d'examen :

MM. JANIN, Président

LAFORGUE

GRANDMONTAGNE

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553420_0021

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD

BOLIDIN



Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral

EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
IAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie

	DUCET	Biologie végétale
Mle	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle	GAUTHERON	Chimie Biologique

Maîtres de Conférences

Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD Philippe	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique électricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M.P.C.

Maître de conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal Honoraire

M.	ROUX
----	------

A Monsieur le Professeur JANIN qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et accepter de présider mon jury, j'exprime ma vive gratitude.

Monsieur le Professeur LAFORGUE a été le promoteur de ce travail et en a suivi régulièrement la progression en me prodiguant de précieux conseils et de nombreux encouragements. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur GRANDMONTAGNE a suivi l'évolution de ce travail et accepté de faire partie de mon jury . Qu'il trouve ici le témoignage de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier également Madame LAFORGUE pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble sur l'aspect électrochimique de ces recherches.

J'associe à ces remerciements tous mes camarades de laboratoire pour leur précieuse collaboration, ainsi que Madame GAILLARD et Monsieur PELLIN pour la part qu'ils ont pris à la réalisation matérielle de ce texte.

S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : LA METHODE DU CHAMP CRISTALLIN LIQUIDE	
1. Généralités	3
2. Calculs théoriques	
A. Formation des fonctions d'onde d'approximation zéro	6
B. Formation de l'équation séculaire	12
C. Expression du potentiel perturbateur	15
D. Eléments matriciels et résolution complète de l'équation séculaire	18
3. Cas d'un ion à un ou neuf électrons 3d	26
A. Etude de l'ion titane trivalent en solution aqueuse	27
B. Etude de l'ion cuivre bivalent en solution aqueuse	30
C. Energies de stabilisation	33
4. Cas des ions à deux ou huit électrons 3d	35
DEUXIEME PARTIE : INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE INHOMOGENE	
1. Théorie de la double couche et méthode proposée	38
2. Cas des ions secs	44
A. Recherche des k_{ij}	44
B. Calcul des K_{IJ} et problème à un électron	47
C. Etude de l'ion sec à deux électrons	50

3. Cas des ions hydratés

A. Méthode d'étude	56
B. Cas d'un ion hydraté à un seul électron 3d ..	57
C. Cas d'un ion hydraté à deux électrons 3d	60

4. Résultats et interprétation

A. Recherche de l'ordre de grandeur de A et V_1 .	64
B. Evolution avec la distance	67
C. Etude de la séparation des niveaux en fonction de la distance	74

CONCLUSION	80
------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	83
---------------------	----

I N T R O D U C T I O N

L'étude du processus électrochimique, c'est-à-dire des phénomènes physiques et chimiques se produisant au contact d'une électrode et d'un électrolyte, est indissociable de l'étude intrinsèque des électrolytes. Ces deux ordres de recherche datent du siècle dernier; l'existence d'un phénomène particulier au voisinage de l'électrode fut remarquée par LIPPMANN et HELMHOLTZ avant même qu'ARRHENIUS ait proposé sa théorie de prédissociation.

Depuis lors, de nombreux travaux ont permis de préciser ces deux aspects fondamentaux de l'électrolyse: d'une part, la théorie thermodynamique de l'électrochimie de DEBYE et HUCKEL qui fut établie par analogie au cas des gaz parfaits et constitue, aujourd'hui encore, une base sérieuse de calcul; d'autre part, les théories structurales de la double couche de HELMHOLTZ, GOUY et STERN, sur lesquelles repose la cinétique électrochimique actuelle, qui ont conduit à des études expérimentales telles que tracés de courbes de polarisation, mesures de surtension d'électrode et de capacité de double couche, effectuées par des électrochimistes célèbres comme AUDUBERT, DELAHAY, DARMOIS, GRAHAME, FRUMKIN et VETTER.

Les concepts structuraux précédents impliquent, en particulier, des modes de variation du potentiel dans la double couche. Or cet aspect est très mal connu et l'on ne peut relier commodément ces variations à des grandeurs physiquement mesurables. Nous allons tenter de préciser cet aspect de l'électrochimie par voie théorique.

L'idée de base de ce travail est donc d'associer, par une méthode théorique, les propriétés structurales de la solution électrolytique à celles de la double couche électrochimique, et de permettre, par l'intermédiaire de la courbure de la fonction potentiel-distance, l'expression des énergies ioniques et des barrières de potentiel en terme de quantités mesurées.

Nous traiterons ce problème dans le cadre de la méthode du champ cristallin liquide, extension de la théorie de BETHE et VAN VLECK (1929), qui permet d'étudier commodément les interactions entre ions et liquide.

Dans une première partie, nous envisagerons la solvation des ions des métaux de transition à un ou deux électrons 3d, à l'aide d'un formalisme analogue à celui employé par Mme MICHIELSEN-EFFINGER (1960) dans le cas des ions à trois électrons 3d. Nous calculerons à ce propos les paramètres de structure de l'édifice solvaté ainsi que les énergies de stabilisation correspondantes.

Dans une deuxième partie, nous montrerons comment, sur la base de cette étude de la solution, on peut interpréter l'influence de l'inhomogénéité du champ électrique au voisinage de l'électrode sur le déplacement et la scission des niveaux d'énergie de l'ion. Il apparaîtra ainsi une possibilité d'atteindre, par une voie nouvelle, des grandeurs électrochimiques importantes et jusque-là non mesurées.

P R E M I E R E P A R T I E

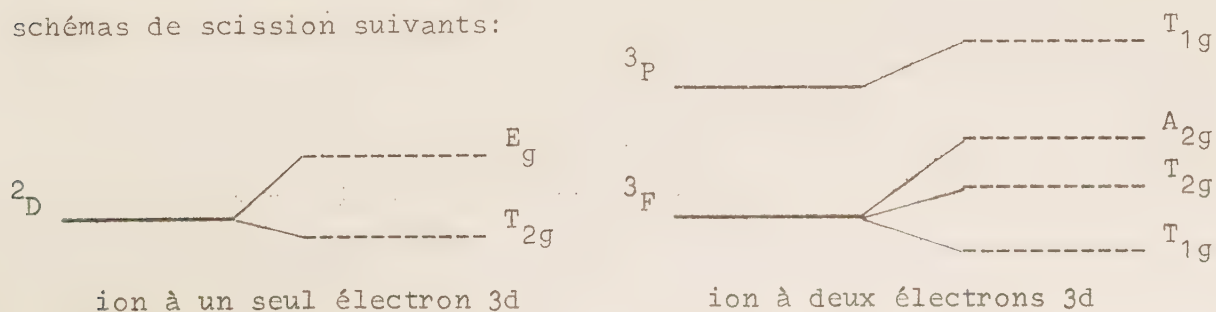
L A M E T H O D E D U C H A M P C R I S T A L L I N

L I Q U I D E

1. GENERALITES

Bien que cette méthode soit assez ancienne (BETHE 1929), elle demeure actuellement très utilisée. Nous en avons rappelé les fondements dans notre second sujet, en insistant en particulier sur le rôle important que peut jouer, dans son application, la théorie des groupes de symétrie. Seules les grandes lignes de la méthode seront rappelées ici.

L'ion ou l'atome inclus dans un complexe, est supposé placé dans le champ électrostatique créé par les molécules ou les ions constituant son~~x~~ entourage et appelés ligands ou coordinats. Ce champ possède alors une symétrie bien définie et son effet, sur l'atome ou l'ion considéré est caractéristique de cette symétrie. Un cas particulièrement intéressant est celui des ions à couche interne incomplète (métaux de la première série de transition par exemple), dont les niveaux d'énergie présentent, à l'état isolé, une dégénérescence orbitale. Cette dernière est partiellement levée par le potentiel électrostatique introduit comme une perturbation. L'emploi de la théorie des groupes de symétrie permet, de prévoir le mode de scission résultant d'un entourage de symétrie donnée. On obtient ainsi, pour une symétrie octaédrique régulière, les schémas de scission suivants:



(les notations utilisées pour ces niveaux sont celles de BALLHAUSEN (1962))

Le succès de cette théorie est essentiellement dû à l'interprétation correcte des spectres optiques comme résultant de transitions entre les sous-niveaux ainsi séparés. En particulier les spectres des complexes d'éléments de transition sont généralement bien expliqués, notamment pour les ions les plus stables : ions bivalents et trivalents. Cet aspect spectroscopique est à l'origine de l'extension de la méthode du champ cristallin aux liquides.

En effet, la similitude des spectres de certains éléments inclus dans des complexes ou en solution a permis d'identifier les structures cristallines et solvatées. Dans les nombreux cas de non-similitude la structure doit différer. Il est alors nécessaire d'utiliser une méthode propre aux liquides. ORGEL (1952) eut l'idée d'étendre au cas des solutions aqueuses de métaux de transition, la théorie développée par Van Vleck (1932) pour les mêmes ions dans les cristaux. Pour cela il faut admettre que les liaisons entre ions et molécules d'eau sont essentiellement de nature électrostatique. Le champ des dipôles aqueux lève alors la dégénérescence des niveaux d'énergie des ions. (BALLHAUSEN 1954, JORGENSEN 1956, HARTMANN 1957) Mme MICHIELSEN-EFFINGER (1960) a fait remarquer qu'il était dans ce cas nécessaire de faire des hypothèses quant à la symétrie de l'édifice de solvatation; la comparaison entre transitions observées et calculées permettant ensuite de décider du type de structure des solutions étudiées. Ce choix étant fait, il est possible d'ajuster des paramètres tels que distances ions-dipôles et moments dipolaires.

Le champ cristallin liquide se distingue donc de la méthode de VAN VLECK par la nécessité de décider des structures possibles de l'édifice solvaté. Il importe donc d'envisager divers nombres d'hydratation et diverses symétries; ensuite on conduira le calcul dans chacun des cas, tout en gardant un certain nombre de paramètres à ajuster. La comparaison aux résultats expérimentaux doit permettre à la fois le choix de la symétrie réelle, et la détermination des distances et de la polarisation éventuelle des coordinats par la présence du cation.

Bien que le nombre de symétries possibles soit de toute évidence assez peu élevé, il est cependant nécessaire de baser leur choix sur

des données vraisemblables. On peut penser que la structure de l'eau liquide et le type de coordination adopté habituellement par les cations dans leurs complexes sont les deux facteurs essentiels qui doivent déterminer ce choix (Mme MICHIELSEN-EFFINGER 1960). Les résultats expérimentaux de BERNAL (1933) conduisent à adopter pour l'eau pure le modèle tétraédrique, et montrent que l'addition de certains ions produit un rétrécissement des bandes correspondant à un arrangement plus régulier dans la solution que dans l'eau pure. Aussi GURNEY (1936 et 1953), BOCKRIS (1951), KAPUSTINSKIJ (1958) ont admis que la structure des solutions est tétraédrique. Plus récemment, VAN PANTHALEON VAN ECK (1958) proposa sur la base de résultats expérimentaux de même nature, une structure octaédrique pour l'eau liquide. Si l'on tient compte également du type de coordination des mêmes ions dans les complexes, on est conduit aux nombres de coordination et aux structures suivants:

$n = 4$ symétrie carrée plane ou tétraédrique

$n = 6$ symétrie octaédrique.

Il semble bien que ces trois structures, éventuellement déformées, permettent de rendre compte des diverses structures réelles relatives aux ions de la première série de transition en solution aqueuse.

Dans la suite de ce travail, nous détaillerons le calcul pour une symétrie octaédrique; les résultats pour les symétries pyramidale à base carrée et carrée plane s'en déduisent immédiatement par suppression d'une ou deux molécules. Dans le cas de la symétrie tétraédrique, nous nous limiterons à un exposé de la méthode et des principaux résultats. En effet, les ions à un ou deux électrons 3d semblent posséder une coordination octaédrique.

Le paragraphe 2 traitera de la détermination des fonctions monoélectroniques et diélectroniques à employer, ainsi que de la construction et de la résolution de l'équation séculaire associée au calcul de perturbation annoncé. Les paragraphes suivants concerneront l'application des résultats obtenus aux problèmes à un et deux électrons 3d.

2. CALCULS THEORIQUES

On subdivisera ces calculs en quatre parties:

- A. Formation des fonctions d'onde d'approximation zéro.
- B. Formation de l'équation séculaire.
- C. Expression du potentiel perturbateur.
- D. Calcul des éléments matriciels et résolution de l'équation séculaire.

A. Formation des fonctions d'onde d'approximation zéro.

Précisons tout d'abord les configurations électroniques des éléments étudiés, à savoir les ions de la première série de transition à un et deux électrons 3d:Si

$$(A) = (1s)^2, (2s)^2 (2p)^6, (3s)^2 (3p)^6$$

représente la configuration de l'argon, les ions titane trivalent et vanadium trivalent possédant respectivement un et deux électrons 3d, auront pour configurations:

$$(A) (3d)^1 \text{ pour } Ti^{3+}$$

$$(A) (3d)^2 \text{ pour } V^{3+}.$$

Une remarque importante va permettre d'étendre notre calcul aux ions cuivre bivalent et nickel bivalent de configurations respectives:

$$(A) (3d)^9 \text{ pour } Cu^{2+}$$

$$(A) (3d)^8 \text{ pour } Ni^{2+}.$$

La couche 3d étant saturée avec dix électrons, le principe de réciprocité entre électrons et trous montre que les termes provenant de l'action du potentiel électrostatique sur n électrons d sont les mêmes que ceux provenant de cette action sur n trous c'est-à-dire $10 - n$ électrons. L'ordre des niveaux est simplement inversé car le champ électrostatique des coordonnés a un effet opposé sur les électrons et sur les trous. Les calculs

seront effectués avec $n = 1$ et $n = 2$, et l'on étendra les résultats aux cas $n = 9$ et $n = 8$. Cette extension sera très utile, pour l'interprétation des résultats, car les ions Ni^{2+} et Cu^{2+} ont fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux. (BALLHAUSEN 1962)

a) Fonctions monoélectroniques

Le niveau fondamental 2D de l'ion Ti^{3+} est caractérisé par une dégénérescence orbitale d'ordre cinq, ($n = 3$, $l = 2$, $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$). Cinq orbitales 3d différentes appartiennent donc au même niveau d'énergie 2D de l'ion libre. La mécanique quantique montre qu'un tel système de fonctions n'est pas unique; une infinité d'autres fonctions également solutions de l'équation de Schrödinger peut être formée par combinaison linéaire des premières. En fait les fonctions d'onde satisfaisantes, c'est-à-dire celles conduisant au calcul le plus simple, apparaissent lors de la résolution du problème par la méthode des perturbations. Nous les appellerons fonctions d'onde d'approximation zéro.

Deux perturbations de nature différente liées respectivement à l'effet électrostatique des coordinats et à l'inhomogénéité du champ au voisinage de l'électrode, interviennent simultanément dans ce travail. Aussi devons nous choisir une base de fonctions susceptible de satisfaire au problème global. Nous utiliserons les fonctions 3d usuelles:

$$\begin{aligned}
 D_2 &= R_{32}(r) \cdot Y_2^2(\theta, \varphi) \\
 D_1 &= R_{32}(r) \cdot Y_2^1(\theta, \varphi) \\
 (1) \quad D_0 &= R_{32}(r) \cdot Y_2^0(\theta, \varphi) \\
 D_{-1} &= R_{32}(r) \cdot Y_2^{-1}(\theta, \varphi) \\
 D_{-2} &= R_{32}(r) \cdot Y_2^{-2}(\theta, \varphi)
 \end{aligned}$$

- la partie radiale $R_{32}(r)$ s'exprime en fonction de la charge nucléaire effective Z et du rayon de BOHR a_0 par la relation (2):

$$(2) \quad R_{32}(r) = \left(\frac{8}{45}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2$$

- La partie angulaire se développe en fonction des harmoniques sphériques de la direction (θ, φ) selon (3):

$$(3) \quad Y_2^{m_1}(\theta, \varphi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \Theta_2^{m_1}(\theta) e^{i m_1 \varphi}$$

où

$$(4) \quad \Theta_2^{m_1}(\theta) = \left(\frac{5}{2} \frac{(2 - |m_1|)!}{(2 + |m_1|)!}\right)^{1/2} P_2^{m_1}(\cos \theta)$$

le choix des phases étant tel que:

$$(5) \quad \Theta_2^{m_1}(\theta) = (-1)^{m_1} \Theta_2^{-m_1}(\theta)$$

les polynômes de Legendre associés $P_2^{m_1}(\cos \theta)$ prenant les valeurs:

$$(6) \quad \begin{aligned} P_2^{\pm 2}(\cos \theta) &= 3 \sin^2 \theta \\ P_2^{\pm 1}(\cos \theta) &= 3 \sin \theta \cos \theta \\ P_2^0(\cos \theta) &= \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \end{aligned}$$

Une expression détaillée des fonctions $D_2, D_1, D_0, D_{-1}, D_{-2}$ sera:

$$(7) \quad \begin{aligned} D_2 &= \frac{1}{2 \times 81 \times \sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\ D_1 &= \frac{-1}{81 \times \sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\ D_0 &= \frac{1}{81 \times \sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) \\ D_{-1} &= \frac{1}{81 \times \sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\ D_{-2} &= \frac{1}{2 \times 81 \times \sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \end{aligned}$$

Dans la deuxième partie de ce travail nous préférons utiliser des intégrales réelles, et nous employerons les relations (8):

$$\begin{aligned}
 D_2 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} (\psi_2 + i \psi_{-2}) \\
 D_1 &= -\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} (\psi_1 + i \psi_{-1}) \\
 (8) \quad D_0 &= \psi_0 \\
 D_{-1} &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} (\psi_1 - i \psi_{-1}) \\
 D_{-2} &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} (\psi_2 - i \psi_{-2})
 \end{aligned}$$

où les $\psi_2, \psi_1, \psi_0, \psi_{-1}, \psi_{-2}$ sont des fonctions réelles ayant même partie radiale et même partie en θ que les fonctions $D_2, D_1, D_0, D_{-1}, D_{-2}$, et dont les parties en φ sont respectivement:

$$\cos 2\varphi, \quad \cos \varphi, \quad 1, \quad \sin \varphi, \quad \sin 2\varphi.$$

Ces fonctions sont fréquemment notées:

$$\begin{aligned}
 &3d_{x^2-y^2}, \quad 3d_{xz}, \quad 3d_{z^2}, \quad 3d_{yz}, \quad 3d_{xy} \\
 &(\text{EYRING, WALTER et KIMBALL 1944})
 \end{aligned}$$

b) Fonctions diélectroniques

En appliquant la règle d'exclusion de PAULI, il est possible de dresser un tableau des valeurs prises par les nombres quantiques des deux électrons 3d, et de noter les termes spectraux correspondants. Ainsi le niveau fondamental, nécessairement de multiplicité maximum, s'écrit ${}^3F_{31}$ avec $M_L = 3$, $M_S = 1$, pour $m_{l1} = 2$, $m_{s1} = +\frac{1}{2}$, $m_{l2} = 1$, $m_{s2} = +\frac{1}{2}$. La fonction antisymétrique correspondante est:

$$(9) \quad \psi_{M_L=3, M_S=1} = {}^3F_{31} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} D_2(1) + \frac{1}{2} & D_2(2) + \frac{1}{2} \\ D_1(1) + \frac{1}{2} & D_1(2) + \frac{1}{2} \end{vmatrix}$$

En désignant la fonction monoélectronique de spin par le signe +, on peut simplifier la notation précédente sous la forme:

$$(10) \quad {}^3F_{31} = \begin{vmatrix} D_2 + \\ D_1 + \end{vmatrix}$$

Nous formerons les autres fonctions diélectroniques 3d, en utilisant la méthode des opérateurs de moment angulaire $\mathcal{L}$ et $\mathcal{S}$, agissant sur une fonction $\psi_{M_L M_S}$ selon:

$$(11) \quad \begin{aligned} \mathcal{L} \psi_{M_L M_S} &= \left[(L + M_L)(L - M_L + 1) \right]^{1/2} \psi_{M_L-1 M_S} \\ \mathcal{S} \psi_{M_L M_S} &= \left[(S + M_S)(S - M_S + 1) \right]^{1/2} \psi_{M_L M_S-1} \end{aligned}$$

Appliquons, à titre d'exemple, l'opérateur $\mathcal{L}$ à la fonction ${}^3F_{31}$:

$$\mathcal{L} {}^3F_{31} = \left[(3 + 3)(3 - 3 + 1) \right]^{1/2} {}^3F_{21} = \sqrt{6} {}^3F_{21}$$

$$\text{de plus } \mathcal{L} {}^3F_{31} = \mathcal{L} \left(\frac{1}{2} \begin{vmatrix} D_2^+ \\ D_1^+ \end{vmatrix} \right) = \sqrt{(2 + 1)(2 - 1 + 1)} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} D_2^+ \\ D_0^+ \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{L} {}^3F_{31} = \sqrt{\frac{6}{2}} \begin{vmatrix} D_2^+ \\ D_0^+ \end{vmatrix}$$

(le terme contenant $\begin{vmatrix} D_1^+ \\ D_1^+ \end{vmatrix}$ disparaissant en vertu du principe de Pauli.)

En comparant les deux expressions obtenues pour $\mathcal{L} {}^3F_{31}$, on trouve:

$${}^3F_{21} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} D_2^+ \\ D_0^+ \end{vmatrix}$$

En poursuivant ce calcul on obtient par application de l'opérateur $\mathcal{L}$ les sept fonctions pour lesquelles $M_S = +1$, puis par application de $\mathcal{S}$ les sept fonctions pour lesquelles $M_S = 0$, et enfin les sept fonctions pour lesquelles $M_S = -1$.

Cette méthode fournit directement les fonctions d'onde d'approximation zéro; la résolution d'un déterminant séculaire construit sur les 45 produits possibles de fonctions monoélectroniques aurait conduit au même résultat. On trouvera ci-dessous les fonctions d'onde d'approximation zéro du niveau fondamental 3F et du premier niveau excité 3P

niveau 3F :

$$(12) \quad \left[\begin{array}{lcl} {}^3F_{31} & = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{l} D_2 + \\ D_1 + \\ D_2 + \end{array} \right] \\ {}^3F_{21} & = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{l} D_0 + \\ D_1 + \\ D_0 + \end{array} \right] \\ {}^3F_{11} & = & \frac{1}{\sqrt{5}} \left[\begin{array}{l} D_0 + \\ D_1 + \\ D_0 + \end{array} \right] \\ {}^3F_{01} & = & \frac{2}{\sqrt{10}} \left[\begin{array}{l} D_1 + \\ D_0 + \\ D_{-1} + \end{array} \right] \\ {}^3F_{-11} & = & \frac{1}{\sqrt{5}} \left[\begin{array}{l} D_0 + \\ D_{-1} + \\ D_0 + \end{array} \right] \\ {}^3F_{-21} & = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{l} D_{-1} + \\ D_0 + \\ D_{-2} + \end{array} \right] \\ {}^3F_{-31} & = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{l} D_{-1} + \\ D_{-2} + \\ D_{-2} + \end{array} \right] \end{array} \right. + \left[\begin{array}{l} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}} \left[\begin{array}{l} D_2 + \\ D_{-1} + \\ D_2 + \end{array} \right] \\ \frac{1}{\sqrt{10}} \left[\begin{array}{l} D_{-2} + \\ D_1 + \\ D_{-2} + \end{array} \right] \end{array} \right]$$

(Seules les fonctions correspondant à $M_s = +1$ sont écrites ici; Il est inutile de considérer celles qui correspondent à $M_s = 0$ ou $M_s = -1$ car elles n'interviendront pas dans la suite du calcul; nous le montrerons lors de la formation de l'équation séculaire.)

niveau 3P :

$$(13) \quad \left[\begin{array}{lcl} {}^3P_{11} & = & \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}} \left[\begin{array}{l} D_1 + \\ D_0 + \end{array} \right] - \frac{1}{\sqrt{5}} \left[\begin{array}{l} D_2 + \\ D_{-1} + \end{array} \right] \\ {}^3P_{01} & = & \frac{1}{\sqrt{10}} \left[\begin{array}{l} D_1 + \\ D_{-1} + \end{array} \right] - \frac{2}{\sqrt{10}} \left[\begin{array}{l} D_2 + \\ D_{-2} + \end{array} \right] \\ {}^3P_{-11} & = & \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}} \left[\begin{array}{l} D_0 + \\ D_{-1} + \end{array} \right] - \frac{1}{\sqrt{5}} \left[\begin{array}{l} D_1 + \\ D_{-2} + \end{array} \right] \end{array} \right.$$

(même remarque que ci-dessus.)

B. Formation de l'équation séculaire.

Considérons le champ électrostatique des molécules d'eau comme une perturbation. L'hamiltonien du cation prend la forme d'une somme de deux termes:

$$(14) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1,$$

où $\mathcal{H}^0$ représente l'hamiltonien de l'ion isolé, et $\mathcal{H}^1$ le potentiel électrostatique créé, au point où se trouve l'ion, par les dipôles aqueux de la première sphère de coordination. La méthode des perturbations, pour les niveaux dégénérés, montre que les énergies perturbées sont obtenues par résolution d'un déterminant séculaire construit sur l'ensemble des fonctions d'onde.

- dans le cas d'un ion à un seul électron 3d, le déterminant séculaire d'ordre cinq, correspondant aux cinq fonctions $D_2, D_1, D_0, D_{-1}, D_{-2}$, s'écrit:

$$(15) \quad \begin{vmatrix} H_{22}^1 - W & H_{21}^1 & H_{20}^1 & H_{2-1}^1 & H_{2-2}^1 \\ H_{12}^1 & H_{11}^1 - W & H_{10}^1 & H_{1-1}^1 & H_{1-2}^1 \\ H_{02}^1 & H_{01}^1 & H_{00}^1 - W & H_{0-1}^1 & H_{0-2}^1 \\ H_{-12}^1 & H_{-11}^1 & H_{-10}^1 & H_{-1-1}^1 - W & H_{-1-2}^1 \\ H_{-22}^1 & H_{-21}^1 & H_{-20}^1 & H_{-2-1}^1 & H_{-2-2}^1 - W \end{vmatrix} = 0,$$

où les composantes matricielles H_{MM}^1 , ont la forme:

$$(16) \quad H_{MM}^1 = \int \psi_M^* \mathcal{H}^1 \psi_M d\tau = \langle \psi_M | \mathcal{H}^1 | \psi_M \rangle$$

- dans le cas d'un ion à deux électrons 3d, nous avons trouvé 21 fonctions d'onde (relation 12) pour le niveau fondamental et 9 pour le niveau excité 3P (relation 13). Les déterminants séculaires correspondants seraient respectivement d'ordres 21 et 9. Mais il est possible de réduire considérablement l'ordre de ces deux déterminants et de simplifier le calcul des éléments matriciels grâce à la forme du potentiel perturbateur.

- première remarque

L'hamiltonien de perturbation se met sous la forme d'une somme de deux termes monoélectroniques, nous dirons qu'il est "monoélectronique",

$$(17) \quad \mathcal{H}^1 = \sum_i V(i)$$

$V(i)$ désignant le potentiel produit au point $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ sur le i ème électron, la sommation portant sur les n électrons 3d de l'ion. (ici $n = 1$ ou $n = 2$).

CONDON et SHORTLEY (1957) notent que lorsqu'un opérateur $\mathcal{H}^1$ est "monoélectronique", le calcul des éléments matriciels se trouve simplifié. En effet, supposons que ψ_M et $\psi_{M'}$ s'écrivent respectivement:

$$\begin{aligned} \psi_M &= f \begin{vmatrix} D_a \\ D_{a'} \end{vmatrix} = f \left[D_a(1).D_{a'}(2) - D_a(2).D_{a'}(1) \right] \\ \psi_{M'} &= g \begin{vmatrix} D_b \\ D_{b'} \end{vmatrix} = g \left[D_b(1).D_{b'}(2) - D_b(2).D_{b'}(1) \right] . \end{aligned}$$

$H_{MM'}^1$ se développera selon: $H_{MM'}^1 = \langle \psi_M | V(1)+V(2) | \psi_{M'} \rangle$

$$\begin{aligned} H_{MM'}^1 &= f.g \langle D_a(1) V(1) D_b(1) \rangle \langle D_{a'}(2) D_{b'}(2) \rangle \\ &\quad + f.g \langle D_{a'}(1) V(1) D_{b'}(1) \rangle \langle D_a(2) D_b(2) \rangle \\ &\quad - f.g \langle D_a(1) V(1) D_{b'}(1) \rangle \langle D_{a'}(2) D_b(2) \rangle \\ &\quad - f.g \langle D_{a'}(1) V(1) D_b(1) \rangle \langle D_a(2) D_{b'}(2) \rangle . \end{aligned}$$

Etudions ce développement où nous avons omis les termes analogues contenant $V(2)$. Les intégrales de la première colonne portent sur les coordonnées de l'électron 1, et celles de la deuxième, sur les coordonnées de l'électron 2.

-Si toutes les fonctions $D_a, D_{a'}, D_b, D_{b'}$, sont distinctes, $H_{MM'}^1$ est nul car les intégrales de la deuxième colonne sont nulles, les fonctions étant orthogonales.

-Pour que les éléments matriciels $H_{MM'}^1$ soient différents de zéro, il faut que les fonctions ψ_M et $\psi_{M'}$ soient identiques ou qu'elles diffèrent au plus par une fonction D_a . (c'est-à-dire par une série de nombres quantiques)

-L'élément matriciel diagonal, pour lequel $\psi_M = \psi_{M'}$, s'écrira donc:

$$(18) \quad H_{MM}^1 = \sum_i \langle D_a(i) V(i) D_a(i) \rangle + \langle D_{a'}(i) V(i) D_{a'}(i) \rangle$$

-Si ψ_M et $\psi_{M'}$ diffèrent par les seules fonctions D_a et D_b , c'est-à-dire si $D_{a'} = D_b$, l'élément non diagonal aura pour expression:

$$(19) \quad H_{MM'}^1 = \pm \sum_i \langle D_a(i) V(i) D_b(i) \rangle$$

- deuxième remarque:

Le potentiel perturbateur ne contient pas les coordonnées de spin. La sommation sur ces coordonnées annule l'élément $H_{MM'}^1$, sauf si les parties de spin des fonctions D_a et D_b sont les mêmes. Si nous nous reportons aux relations (12 et 13), il apparaît que tout élément matriciel construit sur des fonctions ψ_M et $\psi_{M'}$ ne correspondant pas à la même valeur de M_S , est nul.

Le déterminant séculaire relatif au niveau 3F , construit initialement sur 21 fonctions, se réduit ainsi au produit de trois déterminants identiques, d'ordres 7.

Finalement, les énergies de perturbation des niveaux 3F et 3P sont obtenues par la résolution des deux déterminants séculaires suivants:

niveau 3F :

$$(20) \quad \begin{vmatrix} H_{33}^1 - W & H_{32}^1 & H_{31}^1 & H_{30}^1 & H_{3-1}^1 & H_{3-2}^1 & H_{3-3}^1 \\ H_{23}^1 & H_{22}^1 - W & H_{21}^1 & H_{20}^1 & H_{2-1}^1 & H_{2-2}^1 & H_{2-3}^1 \\ H_{13}^1 & H_{12}^1 & H_{11}^1 - W & H_{10}^1 & H_{1-1}^1 & H_{1-2}^1 & H_{1-3}^1 \\ H_{03}^1 & H_{02}^1 & H_{01}^1 & H_{00}^1 - W & H_{0-1}^1 & H_{0-2}^1 & H_{0-3}^1 \\ H_{-13}^1 & H_{-12}^1 & H_{-11}^1 & H_{-10}^1 & H_{-1-1}^1 - W & H_{-1-2}^1 & H_{-1-3}^1 \\ H_{-23}^1 & H_{-22}^1 & H_{-21}^1 & H_{-20}^1 & H_{-2-1}^1 & H_{-2-2}^1 - W & H_{-2-3}^1 \\ H_{-33}^1 & H_{-32}^1 & H_{-31}^1 & H_{-30}^1 & H_{-3-1}^1 & H_{-3-2}^1 & H_{-3-3}^1 - W \end{vmatrix}$$

niveau 3P :

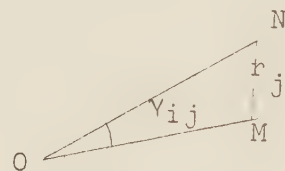
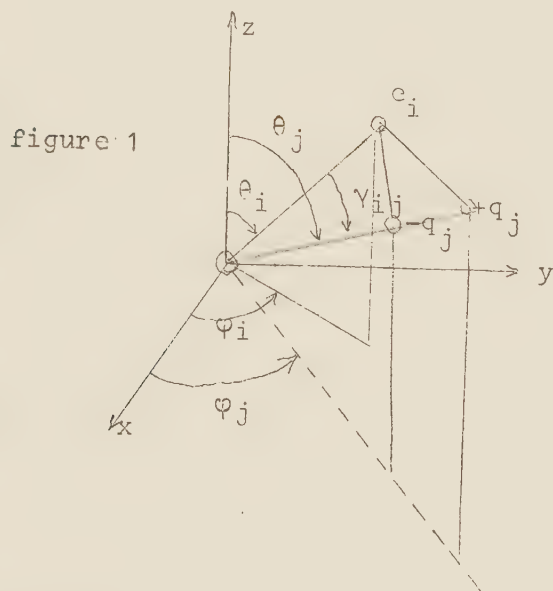
$$(21) \quad \begin{vmatrix} H_{11}^1 - W & H_{10}^1 & H_{1-1}^1 \\ H_{01}^1 & H_{00}^1 - W & H_{0-1}^1 \\ H_{-11}^1 & H_{-10}^1 & H_{-1-1}^1 - W \end{vmatrix}$$

C. Expression du potentiel perturbateur

Nous avons déjà signalé le fait que l'hamiltonien de perturbation est monoélectronique. (relation 17) En supposant avec PHILLIPS (1959) que les dipôles aqueux sont disposés de façon radiale, (extrémités négatives tournées vers le cation) et que le système d'axes choisi à pour origine le cation, le potentiel perturbateur s'écrit:

$$(22) \quad V(r_i) = \sum_{j=1}^N q_j \left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r'_j} \right)$$

où j désigne la j ème molécule d'eau. Cette relation exprime l'addition des potentiels créés par les diverses molécules. La figure suivante précisera les notations employées. (figure 1)



D'après EYRING (1954) on peut développer les inverses des distances r_j et r'_j de la manière suivante:

$$(23) \quad \frac{1}{r_j} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k (\cos \gamma_{ij})$$

où $r_{<}$ représente la plus petite des distances OM et ON,

$r_{>}$ représente la plus grande des distances OM et ON. (figure 2)

Le potentiel créé au point (r_i, θ_i, ϕ_i) où se trouve l'électron i , par l'ensemble des molécules d'eau sera donc:

$$(24) \quad V(r_i) = \sum_{j=1}^N q_j \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} - \frac{r'^k_{<}}{r'^{k+1}_{>}} \right) P_k (\cos \gamma_{ij})$$

Nous donnerons une expression plus élaborée de ce potentiel avant d'introduire les hypothèses caractérisant la symétrie choisie. Pour cela, développons les polynômes de Legendre de l'angle γ_{ij} des deux directions (θ_i, φ_i) et (θ_j, φ_j) , en fonction des harmoniques sphériques de ces deux directions selon:

$$(25) \quad P_k(\cos \gamma_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^{+k} Y_k^m(\theta_i, \varphi_i) Y_k^{m*}(\theta_j, \varphi_j)$$

où:

$$(26) \quad Y_k^m(\theta_p, \varphi_p) = \frac{1}{2\pi} \Theta_k^m(\theta_p) \cdot e^{i m \varphi_p}$$

On obtient:

$$(27) \quad V(r_i) = \sum_{j=1}^N q_j \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} - \frac{r_{<}'^k}{r_{>}'^{k+1}} \right) \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^{+k} Y_k^m(\theta_i, \varphi_i) \cdot Y_k^m(\theta_j, \varphi_j)$$

Symétrie octaédrique.

Plaçons les molécules d'eau sur les axes de coordonnées, symétriquement par rapport à l'origine. Celles du plan xOy seront définies par $\theta_j = \frac{\pi}{2}$, $\varphi_j = (j-1) \frac{\pi}{2}$; celles de l'axe Oz, ne dépendant pas de φ , correspondront à $\theta = 0$ et $\theta = \pi$.

A l'aide de ces conventions, la relation (27) peut s'écrire:

$$(28) \quad V(r_i) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} - \frac{r_{<}'^k}{r_{>}'^{k+1}} \right) \left[\sum_{m=-k}^{+k} 4q_{xy} \frac{2\sqrt{2\pi}}{2k+1} Y_k^m(\theta, \varphi) \Theta_k^m\left(\frac{\pi}{2}\right) + 2q_z \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^0(\theta) \right]$$

(q_{xy} représente la charge des dipôles de plan xoy, et q_z celle des dipôles de l'axe des z.)

Le premier terme du crochet n'est différent de zéro que si:

$$(29) \quad m = 0, \pm 4, \pm 8, \dots,$$

et le second que si $m = 0$.

Symétrie tétraédrique.

Les Molécules d'eau sont placées aux extrémités des diagonales AB et CD de deux faces opposées d'un cube. (figure 3) Elles constituent ainsi les sommets d'un tétraèdre dont le centre coïncide avec le centre du cube. Ce dernier point est l'origine du système d'axes de coordonnées; les directions Ox,Oy,Oz sont parallèles aux arêtes du cube. Les coordonnées polaires des sommets du tétraèdre seront alors:

$$\begin{array}{l} \text{A} \left| \begin{array}{l} \theta_A = \alpha \\ \varphi_A = \frac{\pi}{4} \end{array} \right. \\ \text{C} \left| \begin{array}{l} \theta_C = \pi - \alpha \\ \varphi_C = \frac{3\pi}{4} \end{array} \right. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{B} \left| \begin{array}{l} \theta_B = \alpha \\ \varphi_B = \frac{5\pi}{4} \end{array} \right. \\ \text{D} \left| \begin{array}{l} \theta_D = \pi - \alpha \\ \varphi_D = \frac{7\pi}{4} \end{array} \right. \end{array}$$

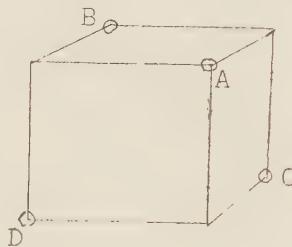


figure 3.

On donne, dans ce cas, une expression du potentiel de perturbation en fonction de deux quantités:

$$\begin{aligned} (30) \quad a(m) &= e^{im \pi/4} + e^{im 5\pi/4} \\ b(m) &= e^{im 3\pi/4} + e^{im 7\pi/4} \end{aligned}$$

Nous ne développerons pas ce calcul qui a été effectué par Mme MICHIELSEN-EFFINGER(1962); les résultats obtenus seront mentionnés lorsque nous aurons déterminé les éléments matriciels.

D.Éléments matriciels et résolution complète de l'équation séculaire

Le calcul des éléments matriciels, pour une symétrie octaédrique, sera conduit en calculant séparément les intégrales portant sur chacune des variables r , θ , et φ . Les relations utiles pour cela sont: (1),(3),(18),(19) et (28).

intégrale radiale

La partie radiale des fonctions 3d a déjà été donnée. (relation 2)

L'intégrale correspondante s'écrira:

$$(31) \quad I_k = \int_0^\infty (R_{32})^2 \left(\frac{r^k}{r_{k+1}^k} - \frac{r'^k}{r'_{k+1}^k} \right) r^2 dr.$$

Introduisons comme paramètres variables des intégrales radiales les distances entre le cation et les molécules d'eau:

r_o , distance de l'extrémité négative du dipôle à l'origine,

r'_o , distance de l'extrémité positive du dipôle à l'origine.

Il est possible de scinder l'intervalle d'intégration. I_k prend alors la forme:

$$(32) \quad I_k = \int_0^{r_o} R^2 \frac{r^{k+2}}{r_{k+1}^k} dr + \int_{r_o}^\infty R^2 \frac{r_o^k}{r^{k-1}} dr - \int_0^{r'_o} R^2 \frac{r^{k+2}}{r'_{k+1}^k} dr - \int_{r'_o}^\infty R^2 \frac{r_o^k}{r^{k-1}} dr.$$

En posant $r'_o = r_o + \Delta r_o$, et $t = \frac{r}{r_o}$, les intégrales I_k peuvent se réduire à des fonctions auxilliaires tabulées par KOTANI (1938)

$$A^n(\alpha) = \int_1^\infty e^{-\alpha t} t^n dt, \text{ avec } \alpha = \frac{2Z}{3} \frac{r_o}{a_o}.$$

On obtient ainsi une relation de récurrence ; en outre, l'introduction du moment dipolaire des molécules d'eau $\mu = q \cdot \Delta r_o$, permet de remplacer les intégrales I_k par les intégrales B_k tabulées par BALLHAUSEN et ANCMON (1958) et vérifiant les relations:

$$B_k = \frac{I_k}{\Delta r_o} \quad \text{et} \quad q \cdot I_k = \mu \cdot B_k.$$

Dans ces conditions, les éléments matriciels s'exprimeront selon la relation (33):

$$(33) \quad H_{MM'}^1 = \sum_i \sum_{k=0}^\infty B^k \left[4\mu_{xy} \frac{2\sqrt{2}\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^{+k} \Theta_k^m\left(\frac{\pi}{2}\right) I_\theta^m \cdot I_\varphi^m + 2\mu_z \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} I_\theta^0 \cdot I_\varphi^0 \right]$$

avec:

$$(34) \quad I_\theta^m = \int_0^\pi \Theta_k^m(\theta) \cdot \Theta_2^{m_1(a)}(\theta) \cdot \Theta_2^{m_1(b)}(\theta) \sin\theta d\theta$$

et:

$$(35) \quad I_{\varphi}^m = \int_0^{2\pi} \Phi_m(\varphi) \cdot \Phi_{m_1(a)}(\varphi) \cdot \Phi_{m_1(b)}^*(\varphi) d\varphi$$

(les indices a et b sont ceux de la formule 19) .

intégrale en ω

Elle se résoud immédiatement en donnant le facteur constant $1/\sqrt{2\pi}$, lorsque les conditions suivantes sont vérifiées:

$$(36) \quad \begin{aligned} m &= m_1(b) - m_1(a) \text{ pour les molécules du plan } xoy, \\ m_1(b) &= m_1(a) \text{ pour les molécules le long de } Oz. \end{aligned}$$

Dans le cas contraire, l'élément matriciel est nul. Les molécules situées le long de Oz n'interviennent donc que dans le calcul des éléments matriciels diagonaux. De plus, étant données les valeurs que peuvent prendre les nombres quantiques $m_1(b)$ et $m_1(a)$, et compte tenu de la relation (29), la première relation (36) prendra la forme:

$$(37) \quad m = 0 \pm 4.$$

Il est alors aisé d'expliciter le facteur constant $\Theta_k^m(\pi/2)$:

$$(38) \quad \Theta_k^{m_1(b)-m_1(a)}(\pi/2) = \sqrt{\frac{(2k+1)!}{2}} \sqrt{\frac{(k - |m_1(b) - m_1(a)|)!}{(k + |m_1(b) - m_1(a)|)!}} P_k^{m_1(b)-m_1(a)}\left(\cos\frac{\pi}{2}\right)$$

intégrale en θ

La forme (34) de ces intégrales montre qu'il s'agit du produit de trois polynômes de Legendre. Gaunt a donné la formule générale exprimant une telle intégrale, ainsi que les conditions de non-nullité. Ces dernières

$$(39) \quad \begin{aligned} k + l_a + l_b &= 2g \text{ (où } g \text{ entier),} \\ |l_a - l_b| &\leq k \leq |l_a + l_b|, \end{aligned}$$

montrent que, pour des électrons 3d, les seules valeurs possibles de k sont:

$$(40) \quad k = 0, 2, 4.$$

Il existe des tables donnant les valeurs des coefficients c_k définis par:

$$(41) \quad c_k \begin{pmatrix} 1_a & m_1(a) \\ 1_b & m_1(b) \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \int_0^\pi \varpi_k^{m_1(b)-m_1(a)}(\theta) \cdot \varpi_{1_a}^{m_1(a)} \cdot \varpi_{1_b}^{m_1(b)} \cdot \sin \theta \, d\theta.$$

(PAULING et WILSON, CONDON et SHORTLEY)

Le facteur $\varpi_k^{m_1(b)-m_1(a)}(\frac{\pi}{2})$ n'intervenant pas sous le signe d'intégration prend, compte tenu de (37) et (40), la valeur $\frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}}$. L'élément matriciel non diagonal se réduit alors à:

$$(42) \quad H_{MM'}^1 = \pm 4 \mu_{xy} \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}} c_4 B_4.$$

L'élément diagonal, correspondant à $m = 0$ (relation 30), s'écrit:

$$(43) \quad H_{MM}^1 = \sum_i \sum_k B_k 4 \mu_{xy} \frac{2}{2k+1} I_\theta^0 \varpi_k^0(\frac{\pi}{2}) + B_k 2\mu_z \sqrt{\frac{2}{2k+1}} I_\theta^0.$$

En posant:

$$(44) \quad c_k \begin{pmatrix} 1_a & m_1(a) \\ 1_a & m_1(a) \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \int_0^\pi (\varpi_{1_a}^{m_1(a)})^2 \varpi_k^0 \sin \theta \, d\theta,$$

l'élément matriciel diagonal prend la forme définitive:

$$(45) \quad H_{MM}^1 = \sum_i 4 \mu_{xy} (B_0 - \frac{1}{2} c_2 B_2 + \frac{3}{8} c_4 B_4) + 2 \mu_z (B_0 + c_2 B_2 + c_4 B_4).$$

Remarquons que dans le cas d'une symétrie octaédrique régulière, pour laquelle $\mu_{xy} = \mu_z$ et $r_{oxy} = r_{oz}$, le terme B_2 disparaît dans l'expression précédente. Dans les tableaux (46), (47), (48) nous donnerons l'ensemble des éléments matriciels, utilisés par la suite, et

et calculés au moyen des relations (42) et (45).

symétrie octaédrique

niveau 3F

$$\begin{aligned}
 H_{33}^1 &= 4\mu_{xy} (2B_0 + \frac{1}{14} B_2 - \frac{3}{56} B_4) + 2\mu_z (2B_0 - \frac{1}{7} B_2 - \frac{1}{7} B_4) \\
 H_{22}^1 &= 4\mu_{xy} (2B_0 + \frac{1}{8} B_4) + 2\mu_z (2B_0 + \frac{1}{3} B_4) \\
 H_{11}^1 &= 4\mu_{xy} (2B_0 - \frac{3}{70} B_2 - \frac{1}{56} B_4) + 2\mu_z (2B_0 + \frac{6}{70} B_2 - \frac{1}{21} B_4) \\
 H_{00}^1 &= 4\mu_{xy} (2B_0 - \frac{2}{35} B_2 - \frac{3}{28} B_4) + 2\mu_z (2B_0 + \frac{4}{35} B_2 - \frac{2}{7} B_4) \\
 H_{3-1}^1 &= -4\mu_{xy} \frac{\sqrt{15}}{24} B_4 \\
 H_{2-2}^1 &= -4\mu_{xy} \frac{5}{24} B_4
 \end{aligned}
 \tag{46}$$

niveau 3P

$$\begin{aligned}
 H_{11}^1 &= 4\mu_{xy} (2B_0 - \frac{1}{10} B_2) + 2\mu_z (2B_0 + \frac{1}{5} B_2) \\
 H_{00}^1 &= 4\mu_{xy} (2B_0 + \frac{1}{5} B_2) + 2\mu_z (2B_0 - \frac{2}{5} B_2)
 \end{aligned}
 \tag{47}$$

niveau 2D

$$\begin{aligned}
 H_{22}^1 &= 4\mu_{xy} (B_0 + \frac{1}{7} B_2 + \frac{1}{56} B_4) + 2\mu_z (B_0 - \frac{2}{7} B_2 + \frac{1}{21} B_4) \\
 H_{11}^1 &= 4\mu_{xy} (B_0 - \frac{1}{14} B_2 - \frac{1}{14} B_4) + 2\mu_z (B_0 + \frac{1}{7} B_2 - \frac{4}{21} B_4) \\
 H_{00}^1 &= 4\mu_{xy} (B_0 - \frac{1}{7} B_2 + \frac{3}{28} B_4) + 2\mu_z (B_0 + \frac{2}{7} B_2 + \frac{2}{7} B_4) \\
 H_{2-2}^1 &= +4\mu_{xy} \frac{5}{24} B_4
 \end{aligned}
 \tag{48}$$

symétrie octaédrique
régulière

$$\begin{aligned}
 H_{33}^1 &= 6\mu (2B_0 - \frac{1}{12} B_4) \\
 H_{22}^1 &= 6\mu (2B_0 + \frac{7}{36} B_4) \\
 H_{11}^1 &= 6\mu (2B_0 - \frac{1}{36} B_4) \\
 H_{00}^1 &= 6\mu (2B_0 - \frac{1}{6} B_4) \\
 H_{3-1}^1 &= -4\mu \frac{\sqrt{15}}{24} B_4 \\
 H_{2-2}^1 &= -4\mu \frac{5}{24} B_4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{11}^1 &= 6\mu 2B_0 \\
 H_{00}^1 &= 6\mu 2B_0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{22}^1 &= 6\mu (B_0 + \frac{1}{36} B_4) \\
 H_{11}^1 &= 6\mu (B_0 - \frac{1}{9} B_4) \\
 H_{00}^1 &= 6\mu (B_0 + \frac{1}{6} B_4) \\
 H_{2-2}^1 &= \pm 4\mu \frac{5}{24} B_4
 \end{aligned}$$

Avant de passer à la résolution de l'équation séculaire, revenons au cas de la symétrie tétraédrique, pour signaler la forme des éléments matriciels correspondants. L'intégrale radiale et l'intégrale en φ se traitent comme précédemment ; la condition (36) a pour effet de limiter la série de valeurs possibles des quantités $a(m)$ et $b(m)$ définies par (30). En faisant usage des coefficients c_k introduits en (41) et (44), les éléments matriciels s'écrivent :

$$(49) \quad H_{MM'}^1 = \pm 4\mu \frac{\sqrt{35}}{18\sqrt{2}} c_4 B_4$$

$$(50) \quad H_{MM}^1 = \sum_1 4\mu \left(B_0 - \frac{7}{18} c_4 B_4 \right).$$

Dans les diverses symétries envisagées, les éléments diagonaux correspondent toujours à $m = 0$, et les éléments non diagonaux à $m = \pm 4$; cette remarque permet d'annuler un certain nombre d'éléments non diagonaux sans impliquer le choix d'une symétrie. Ce dernier n'intervient que lorsque l'on explicite les éléments matriciels.

Nous n'avons pas fait état des éléments de matrice calculés à l'aide d'un potentiel perturbateur ayant les symétries carrée plane et pyramidale à base carrée. Il suffit de remarquer, à leur propos, qu'ils se déduisent immédiatement des relations (46), (47) et (48) en diminuant d'une ou deux unités le coefficient de μ_z . Cela traduit la suppression d'une ou de deux molécules d'eau situées sur oz.

nouvelle forme des équations séculaires

Les déterminants séculaires (15), (20) et (21) sont calculables puisque nous avons donné la forme explicite des éléments matriciels : (46), (47) et (48). Compte tenu des remarques des paragraphes précédents, et des relations

$$(51) \quad H_{MM'}^1 = H_{M'M}^1, \quad H_{MM'}^1 = H_{-M-M'}^1, \quad H_{M-M'}^1 = H_{M'-M}^1,$$

dont la vérification est immédiate, les équations séculaires deviennent:

niveau 2D (problème à un électron)

$$(52) \quad \begin{vmatrix} H_{22}^1 - W & 0 & 0 & H_{2-2}^1 \\ 0 & H_{11}^1 - W & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{00}^1 - W & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{11}^1 - W \\ H_{2-2}^1 & 0 & 0 & 0 & H_{22}^1 - W \end{vmatrix} = 0$$

niveau 3F (problème à deux électrons)

$$(53) \quad \begin{vmatrix} H_{33}^1 - W & 0 & 0 & H_{3-1}^1 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22}^1 - W & 0 & 0 & H_{2-2}^1 & 0 \\ 0 & 0 & H_{11}^1 - W & 0 & 0 & H_{3-1}^1 \\ 0 & 0 & 0 & H_{00}^1 - W & 0 & 0 \\ H_{3-1}^1 & 0 & 0 & 0 & H_{11}^1 - W & 0 \\ 0 & H_{2-2}^1 & 0 & 0 & 0 & H_{22}^1 - W \\ 0 & 0 & H_{3-1}^1 & 0 & 0 & 0 & H_{33}^1 - W \end{vmatrix} = 0$$

niveau 3P (problème à deux électrons)

$$(54) \quad \begin{vmatrix} H_{11}^1 - W & 0 \\ 0 & H_{00}^1 - W \\ 0 & 0 & H_{11}^1 - W \end{vmatrix} = 0$$

Les énergies perturbées, solutions des trois équations précédentes, sont obtenues immédiatement:

niveau 2D

$$\begin{aligned}
 (55) \quad W_1 &= H_{22}^1 + H_{2-2}^1 \\
 W_2 &= H_{22}^1 - H_{2-2}^1 \\
 W_3 &= H_{00}^1 \\
 W_4 &= W_5 = H_{11}^1
 \end{aligned}$$

niveau 3F

$$\begin{aligned}
 (56) \quad W_1 &= H_{00}^1 \\
 W_2 &= H_{22}^1 + H_{2-2}^1 \\
 W_3 &= H_{22}^1 - H_{2-2}^1 \\
 W_4 = W_5 &= \frac{1}{2} (H_{33}^1 + H_{11}^1 + \sqrt{(H_{33}^1 - H_{11}^1)^2 + 4 (H_{3-1}^1)^2}) \\
 W_6 = W_7 &= \frac{1}{2} (H_{33}^1 + H_{11}^1 - \sqrt{(H_{33}^1 - H_{11}^1)^2 + 4 (H_{3-1}^1)^2})
 \end{aligned}$$

niveau 3P

$$\begin{aligned}
 (57) \quad W_1 &= H_{00}^1 \\
 W_2 = W_3 &= H_{11}^1
 \end{aligned}$$

Cette résolution **achevée**, nous allons étudier les résultats obtenus, par application de la méthode du champ cristallin liquide, dans les problèmes à un et deux électrons.

3. CAS D'UN ION A UN OU NEUF ELECTRONS 3d

L'équation séculaire a fourni , quatre valeurs distinctes de l'énergie perturbée, dans l'hypothèse d'une symétrie octaédrique. Le niveau 2D , initialement cinq fois dégénéré, est donc scindé en quatre sous-niveaux. La détermination des énergies correspondantes sera effectuée à l'aide des éléments de matrice (48). On obtient ainsi:

$$\begin{aligned}
 (58) \quad W_1 &= 4\mu_{xy} \left(B_0 + \frac{1}{7} B_2 + \frac{19}{84} B_4 \right) + 2\mu_z \left(B_0 - \frac{2}{7} B_2 + \frac{1}{21} B_4 \right) \\
 W_2 &= 4\mu_{xy} \left(B_0 + \frac{1}{7} B_2 - \frac{4}{21} B_4 \right) + 2\mu_z \left(B_0 - \frac{2}{7} B_2 + \frac{1}{21} B_4 \right) \\
 W_3 &= 4\mu_{xy} \left(B_0 - \frac{1}{7} B_2 + \frac{3}{28} B_4 \right) + 2\mu_z \left(B_0 + \frac{2}{7} B_2 + \frac{2}{7} B_4 \right) \\
 W_4 = W_5 &= 4\mu_{xy} \left(B_0 - \frac{1}{14} B_2 - \frac{1}{14} B_4 \right) + 2\mu_z \left(B_0 + \frac{1}{7} B_2 - \frac{4}{21} B_4 \right)
 \end{aligned}$$

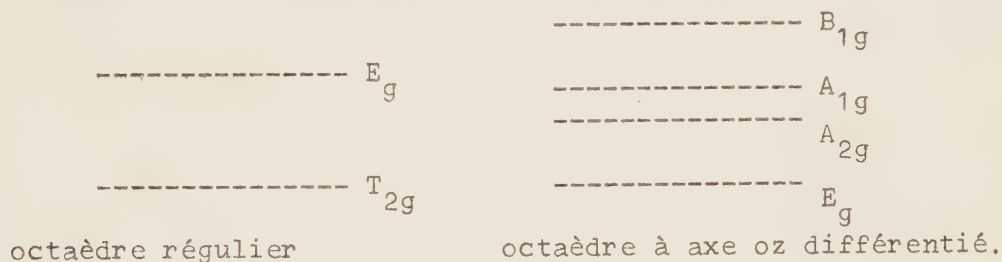
Si, en outre, on suppose l'octaèdre régulier c'est-à-dire tel que la distance $r_o(xy)$ de l'ion aux molécules du plan xOy (cette distance intervient dans le calcul des intégrales B_0, B_2 et B_4 des parenthèses de gauche), soit égale à la distance $r_o(z)$ le long de oz (distance intervenant de la même façon dans les parenthèses de droite), et si les moments dipolaires des six molécules d'eau sont égaux, les expressions (58) deviennent:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= 6\mu \left(B_0 + \frac{1}{6} B_4 \right) \\
 W_2 &= 6\mu \left(B_0 - \frac{1}{9} B_4 \right) \\
 W_3 &= 6\mu \left(B_0 + \frac{1}{6} B_4 \right) \\
 W_4 = W_5 &= 6\mu \left(B_0 - \frac{1}{9} B_4 \right)
 \end{aligned}$$

soit finalement:

$$(59) \quad \begin{aligned} W_1 &= W_3 = 6\mu \left(B_0 + \frac{1}{6} B_4 \right) \\ W_2 &= W_4 = W_5 = 6\mu \left(B_0 - \frac{1}{9} B_4 \right) . \end{aligned}$$

La levée de dégénérescence est donc moins complète pour l'octaèdre régulier que pour l'octaèdre à axe oz différencié. Les deux schémas de scission correspondants sont les suivants:



(les notations utilisées ici sont celles de la théorie des groupes de symétrie; les lettres A et B désignent des représentations irréductibles de dimension un, c'est-à-dire des niveaux simples; les lettres E et T désignent respectivement des représentations de dimensions deux et trois, et par conséquent des niveaux double et triple.)

Nous allons maintenant indiquer les résultats numériques auxquels nous sommes parvenus en appliquant la théorie précédente aux ions titane trivalent et cuivre bivalent; ces calculs nous ont semblé utiles pour la suite de ce travail car les résultats publiés sont généralement relatifs aux ions inclus dans des complexes et non en solution. Hélas le manque de données expérimentales précises nuit à la rigueur de l'ajustement des paramètres.

A. Etude de l'ion titane trivalent en solution aqueuse.

Malgré la simplicité de sa configuration électronique, (A) (3d)¹, cet ion n'a fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux.

Citons ILSE et HARTMANN (1951), HARTMANN et Ilse (1951), HARTMANN et SCHLAFFER (1957) et BOSE et coll. (1959 et 1960) qui ont expliqué l'existence d'une bande d'absorption dans le spectre visible des complexes de Ti^{3+} en supposant qu'elle résulte d'une transition dipolaire électrique entre les sous-niveaux T_{2g} et E_g . VAN VLECK (1937) avait déjà admis que de telles transitions, interdites par la règle de Laporte, sont rendues possibles grâce à la vibration des coordinats; cette dernière détruit en partie la symétrie du système et permet des transitions de faible intensité. Les calculs d'intensité de TANABE (1954) et LIEHR (1957) ont confirmé cette hypothèse.

Le maximum d'absorption de l'ion Ti^{3+} en solution aqueuse se situe au voisinage de 4930 Å (BALLHAUSEN 1962). Le calcul théorique de cette longueur d'onde nécessite le choix de valeurs convenables pour les quantités μ et r , moment dipolaire des molécules d'eau, et distance ion-dipôles. HARTMANN et ILSE ont obtenu $\mu = 1,84$ debyes et $r = 1,58$ Å, dans une hypothèse de coordination octaédrique régulière, soit le moment dipolaire de l'eau pure et une distance difficilement compatible avec les dimensions de l'ion et des molécules d'eau. En effet, le rayon de l'ion titane est voisin de $0,70$ Å, et le rayon admis pour la molécule d'eau par EVANS (1954) est $1,38$ Å.

Nous avons repris et précisé ce calcul. Les valeurs de r et μ choisies par HARTMANN et ILSE sont l'une comme l'autre peu vraisemblables. L'idée d'envisager d'autres valeurs de μ provient de l'analogie entre le cas de Ti^{3+} et celui de Cu^{2+} que nous traiterons ensuite. Anticipons un peu sur ce second calcul. Nous montrerons, en accord avec BJERRUM BALLHAUSEN et JORGENSEN (1954) que les moments dipolaires doivent être majorés de façon importante, et que cette majoration doit être d'autant plus forte que les dipôles sont plus rapprochés de l'ion. Le rayon de l'ion titane étant plus faible que celui du cuivre, nous avons pensé que l'on pouvait admettre, dans les deux cas, l'existence d'un moment dipolaire induit. Cependant on ne doit pas s'attendre à une grosse majoration du moment dipolaire des molécules d'eau liées au titane car la charge nucléaire de l'ion intervient également.

Nous avons donné aux deux paramètres de ce calcul des valeurs analogues à celles intervenant dans le cas du cuivre, à savoir:

$$r_{\text{\AA}}^{\circ} = 1,5 \quad 1,6 \quad 1,7 \quad 1,8 \quad 1,85 \quad 1,90 \quad 1,95 \quad 2,00 \quad 2,05 \quad 2,10 \quad 2,15 \quad 2,20.$$

$$\mu_{\text{deb.}} = 1,8 \quad 1,85 \quad 1,90 \quad 1,95 \quad 2,00 \quad 2,10 \quad 2,20 \quad 2,50 \quad 3,00 \quad 4,00 \quad 5,00 \quad 6,00.$$

Parmi les résultats obtenus, certaines longueurs d'onde sont assez voisines de la valeur expérimentale. (tableau ci-dessous)

$r_{\text{\AA}}^{\circ}$	μ_{debyes}	$\lambda_{\text{\AA}}$
1,5	1,85	5542
1,6	1,85	5575
1,5	1,90	5397
1,6	1,90	5429
1,5	1,95	5258
1,6	1,95	5289
1,5	2,00	5127
1,6	2,00	5157
1,5	2,10	4883
<u>1,6</u>	<u>2,10</u>	<u>4912</u>
1,7	2,20	4795
1,8	2,20	5000
<u>1,95</u>	<u>2,50</u>	<u>4944</u>
2,00	2,50	5140
2,15	3,00	4753
2,20	3,00	5046

Nous avons souligné, dans ce tableau, les deux couples de valeurs des paramètres pour lesquels l'ajustement est le mieux réalisé. Nous pensons que le choix entre les deux est aisé, compte tenu des dimensions de l'ion Ti^{3+} et des molécules d'eau. Les valeurs ainsi obtenues, $r = 1,95 \text{\AA}$ et $\mu = 2,50 \text{ debyes}$ ne constituent peut-être qu'un ordre de

grandeur. Un calcul plus précis sera prochainement effectué. Quoi qu'il en soit, le résultat précédent prouve l'existence d'un moment dipolaire induit dans le cas de l'ion titane trivalent octaédriquement coordonné.

Ce calcul a été traité comme application des équations (59) en prenant $Z = 4$ comme charge nucléaire effective du titane. (SLATER 1930) A titre d'exemple calculons la longueur d'onde de la transition $T_{2g} - E_g$ pour les valeurs $r = 1,95$ et $\mu = 2,50$ debyes. Les intégrales radiale B_0 et B_4 sont alors respectivement égales à $-0,06325$ et $-0,05625$. Le moment dipolaire vaut $0,98355$ unités atomiques; les relations (59) deviennent:

$$W_1 = W_3 = + 0,42858 \text{ uA.} = 94012,9 \text{ Kaisers}$$

$$W_2 = W_4 = W_5 = + 0,33637 \text{ uA.} = 73786,4 \text{ Kaisers}$$

La longueur d'onde de la transition entre ces deux niveaux est $4944 \text{ \AA}$.

B. Etude de l'ion cuivre bivalent en solution aqueuse.

Nous avons invoqué le principe de réciprocité entre électrons et trous pour étendre au cuivre bivalent les calculs effectués dans le cas du titane trivalent. (CORSON 1951) De nombreux auteurs ont procédé ainsi pour étudier les complexes de Cu^{2+} : BALLHAUSEN (1954), BJERRUM et coll. (1954), FELSENFELD (1956), JORGENSEN (1956), MOOKHERJI (1959 et 1960), LIEHR (1960), PAPPALARDO (1961).

L'existence d'une bande d'absorption unique, située au voisinage de $8000 \text{ \AA}$, semble permettre un rapprochement avec le cas du Titane. En fait, l'interprétation n'est pas aussi simple. Nous avons supposé, en accord avec les auteurs cités, une structure de solvation aqueuse octaédrique. Sans supposer l'existence d'un moment dipolaire induit ($\mu \approx 1,85 \text{ deb.}$), et en prenant $r = 2 \text{ \AA}$, on obtiendrait une longueur d'onde voisine de $30.000 \text{ \AA}$. Comme dans le cas du titane nous avons donné à μ et r un grand nombre de valeurs:

$$\mu_{\text{deb.}} = 1,8 \quad 1,85 \quad 1,9 \quad 1,95 \quad 2,00 \quad 2,1 \quad 2,2 \quad 2,5 \quad 3,00 \quad 4,00 \quad 5,00 \quad 6,00.$$

$$r_{\text{A}}^{\circ} = 1,8 \quad 1,85 \quad 1,9 \quad 1,95 \quad 2,00 \quad 2,05 \quad 2,10 \quad 2,15 \quad 2,20 \quad 2,25 \quad 2,30 \quad 2,35.$$

Les meilleures valeurs obtenues sont groupées dans le tableau ci-dessous:

r_{A}°	μ_{debyes}	$\lambda_{\text{A}}^{\circ}$
1,8	4,00	8410
1,85	4,00	9806
1,85	5,00	7845
1,90	5,00	9123
1,90	6,00	7602
1,95	6,00	8821

Ces résultats montrent que même en envisageant des moments dipolaires importants et des variations de r incompatibles avec les dimensions de l'ion et des coordinats, il n'est pas possible d'obtenir un ajustement valable. BJERRUM, BALLHAUSEN, JORGENSEN (1954) ont constaté ce fait et insisté sur l'absence de signification de résultats tels que $r < 1,90$ et $\mu > 6$. Une étude détaillée de la courbe d'absorption de Cu^{2+} en solution aqueuse, a montré une dissymétrie causée vraisemblablement par une superposition de bandes. Ces auteurs ont montré que la bande d'absorption du Cu^{2+} pouvait se résoudre en deux bandes dont les maxima sont situés respectivement à 7900 et 10600 Å. Ils ont interprété cela en supposant que l'édifice de solvation est déformé. Cette déformation entraînerait d'après les relations (58) une scission supplémentaire des niveaux d'énergie permettant de nouvelles transitions. Le calcul a conduit à prendre les valeurs suivantes pour les paramètres μ et r :

$$\mu_{\text{xy}} = \underline{5,12\text{d.}}, \mu_{\text{z}} = \underline{3,74\text{d.}}, r_{\text{xy}} = \underline{1,95 \text{ Å}}, r_{\text{z}} = \underline{2,00 \text{ Å}}.$$

Nous avons repris ces calculs à l'aide des relations (58) en changeant les signes des intégrales B_0, B_2 et B_4 puisqu'il s'agit de

trous et non plus d'électrons. La vérification de ces résultats est pour nous de première importance, car dans la deuxième partie de ce travail nous ferons appel à des données électrochimiques qui sont beaucoup plus nombreuses dans le cas du cuivre que dans celui du titane.

Nous avons fait varier les paramètres en recherchant d'abord l'ordre de grandeur. Ces premiers calculs ont confirmé les résultats de BJERRUM, BALLHAUSEN et JORGENSEN. Ensuite nous avons donné à μ_x les trois valeurs 4,75 5,12 5,50 et à μ_z les trois valeurs 3,25 3,75 4,25 de façon à faire varier r_{xy} et r_z , indépendamment l'un de l'autre, sur un ensemble de valeurs serrées:

1,93 1,94 1,95 2,02 .

Il en résulte que l'on doit considérer $r_x = 1,96 \text{ \AA}$ et $r_z = 2,00$ ou $2,01 \text{ \AA}$. Nous avons associé ces valeurs à des ensembles de valeurs serrées pour μ_{xy} et μ_z :

$\mu_{xy}(\text{debyes}) = 5,06 \quad 5,07 \quad 5,08 \quad \dots \quad 5,15$

$\mu_z(\text{debyes}) = 3,70 \quad 3,71 \quad 3,72 \quad \dots \quad 3,79 .$

Nous avons finalement obtenu $\lambda_1 = 7900 \text{ \AA}$ et $\lambda_2 = 10606 \text{ \AA}$ pour:

$$\underline{\mu_{xy} = 5,13 \text{ debyes} \quad \mu_z = 3,72 \text{ debyes} \quad r_x = 1,96 \text{ \AA} \quad r_z = 2,01 \text{ \AA} .}$$

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de BJERRUM, BALLHAUSEN et JORGENSEN, malgré une légère majoration des distances. L'édifice de solvation est donc, dans le cas de l'ion cuivre bivalent, un octaèdre allongé selon l'axe oz. Les moments dipolaires induits calculés sont importants, aussi semble-t-il difficile d'admettre qu'il s'agisse uniquement de polarisation. Il est probable qu'un processus d'échange ait lieu. On peut en outre remarquer, comme nous l'avons déjà signalé, que les moments dipolaires sont les plus grands dans le plan xoy c'est-à-dire lorsque les distances sont moindres.

C. Energies de stabilisation

Outre la détermination de la structure de l'édifice de solvation et des moments dipolaires des coordinats, la méthode du champ cristallin liquide permet d'évaluer l'énergie de stabilisation de l'ion.

(Mme MICHIELSEN-EFFINGER 1960)

On remarque en effet que l'interaction entre les électrons 3d et les dipôles aqueux produit sur le niveau fondamental un double effet. D'une part une translation du niveau fondamental représentée par les termes B_0 , d'autre part une scission du niveau translaté représentée par les termes B_2 et B_4 .

Dans le cas de l'ion Ti^{3+} par exemple, la translation dans l'échelle d'énergie est représentée par le terme $6 \mu B_0$ comme le montrent les relations (59). Ce déplacement s'effectue dans le sens de la stabilité moindre. Les termes responsables de la scission sont μB_4 et $-\frac{6}{9} \mu B_4$. Le premier agit dans le sens de la déstabilisation, le second en sens inverse. Cet abaissement du niveau fondamental, multiplié par le nombre d'électrons occupant ce niveau (ici un) est appelé énergie de stabilisation. Dans le cas du titane cette énergie est très voisine de 1eV. (1,003 eV.)

L'ion cuivre, possédant un trou, aurait, dans l'hypothèse d'une symétrie octaédrique régulière, une énergie de stabilisation représentée par le terme μB_4 . En fait, pour évaluer cette dernière, il faut partir des relations (58) et calculer les énergies en prenant pour valeurs des paramètres

$$\mu_{xy} = 5,13 \quad \mu_z = 3,72 \quad r_{xy} = 1,96 \quad r_z = 2,01.$$

En omettant les termes en B_0 , dont le seul effet est de faire subir une translation au niveau de l'ion libre, les énergies de stabilisation et de déstabilisation, calculées à l'aide des termes en B_2 et B_4 des relations (58), ont pour valeurs, en unités atomiques:

$$- 0,037739 \text{ pour le niveau } W_1$$

- + 0,005241 pour le niveau W_2
- 0,007420 pour le niveau W_3
- + 0,019957 pour le niveau $W_4 = W_5$.

C'est le niveau W_1 qui a subi la plus forte diminution d'énergie. Cet abaissement du niveau fondamental par rapport à la position qu'il occuperait en l'absence de scission, représente l'énergie de stabilisation. On obtient 1,026 eV. soit une énergie très légèrement supérieure à celle du titane trivalent.

ORGEL (1964) a utilisé cette énergie de stabilisation de champ cristallin pour rendre compte des anomalies rencontrées dans l'étude des chaleurs d'hydratation des éléments de transition. La différence entre l'énergie d'hydratation mesurée et l'énergie de stabilisation calculée constituerait l'énergie d'hydratation vraie. En effet, les valeurs ainsi obtenues semblent se ranger, pour divers éléments, sur une courbe, régulière.

De plus, le gain de stabilisation ainsi obtenu dépend de la structure de l'édifice solvaté. Il diminue lorsque l'on passe de la structure octaédrique aux structures pyramidale et carrée. Cette remarque peut être utile à propos du phénomène au voisinage d'une électrode. En effet, nous signalerons dans la deuxième partie de ce travail, l'existence d'ions pratiquement secs, au voisinage de l'électrode; le passage entre l'état hydraté et l'état déshydraté n'étant pas obligatoirement brutal, on peut envisager une diminution de l'énergie de stabilisation. Cette quantité, utile pour l'étude des barrières de potentiel, est mesurable par voie spectroscopique, théoriquement tout au moins. Nous étudierons plus loin une autre cause de déstabilisation, l'influence de l'inhomogénéité du champ électrique près de l'électrode; ce deuxième effet, ajouté au précédent doit permettre d'expliquer le comportement des ions à une faible distance de l'électrode.

4. CAS DES IONS A DEUX OU HUIT ELECTRONS 3d

Le problème à deux électrons ne fera pas l'objet de calculs numériques semblables à ceux qui précèdent. Nous nous contenterons, dans le cadre de ce travail, de donner les expressions littérales des énergies perturbées et les schémas de scission correspondants.

Dans l'hypothèse d'une symétrie octaédrique, les énergies perturbées sont calculables au moyen des relations (46), (47), (56) et (57). Le niveau fondamental 3F est scindé en cinq sous-niveaux dont deux sont doubles; les énergies correspondantes ont pour expression:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= 4\mu_{xy} \left(2B_0 - \frac{2}{35} B_2 - \frac{3}{28} B_4 \right) + 2\mu_z \left(2B_0 + \frac{4}{35} B_2 - \frac{2}{7} B_4 \right) \\
 W_2 &= 4\mu_{xy} \left(2B_0 - \frac{1}{12} B_4 \right) + 2\mu_z \left(2B_0 + \frac{1}{3} B_4 \right) \\
 W_3 &= 4\mu_{xy} \left(2B_0 + \frac{1}{3} B_4 \right) + 2\mu_z \left(2B_0 + \frac{1}{3} B_4 \right) \\
 (60) \quad W_4 = W_5 &= 4\mu_{xy} \left(2B_0 + \frac{1}{70} B_2 - \frac{1}{28} B_4 \right) + 2\mu_z \left(2B_0 - \frac{1}{35} B_2 - \frac{2}{21} B_4 \right) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sqrt{\left[4\mu_{xy} \left(\frac{4}{35} B_2 - \frac{1}{28} B_4 \right) + 2\mu_z \left(\frac{-8}{35} B_2 - \frac{2}{21} B_4 \right) \right]^2 + \frac{5}{3} \mu_{xy}^2 B_4^2} \\
 W_6 = W_7 &= 4\mu_{xy} \left(2B_0 + \frac{1}{70} B_2 - \frac{1}{28} B_4 \right) + 2\mu_z \left(2B_0 - \frac{1}{35} B_2 - \frac{2}{21} B_4 \right) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sqrt{\left[4\mu_{xy} \left(\frac{4}{35} B_2 - \frac{1}{28} B_4 \right) + 2\mu_z \left(\frac{-8}{35} B_2 - \frac{2}{21} B_4 \right) \right]^2 + \frac{5}{3} \mu_{xy}^2 B_4^2}
 \end{aligned}$$

En supposant la symétrie octaédrique régulière, c'est-à-dire en faisant

$$\mu_{xy} = \mu_z \quad \text{et} \quad r_o(xy) = r_o(z) ,$$

la scission diminue; les énergies W_1 et W_6 d'une part, W_2 et W_4 d'autre part, deviennent égales. On obtiendra ainsi, pour le niveau fondamental 3F de l'ion coordonné selon une symétrie octaédrique régulière, les

valeurs:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= W_6 = W_7 = 6 \mu \left(2B_0 - \frac{1}{6} B_4 \right) \\
 (61) \quad W_2 &= W_4 = W_5 = 6 \mu \left(2B_0 + \frac{1}{18} B_4 \right) \\
 W_3 &= 6 \mu \left(2B_0 + \frac{1}{3} B_4 \right)
 \end{aligned}$$

On obtiendra de même pour le niveau excité 3P :

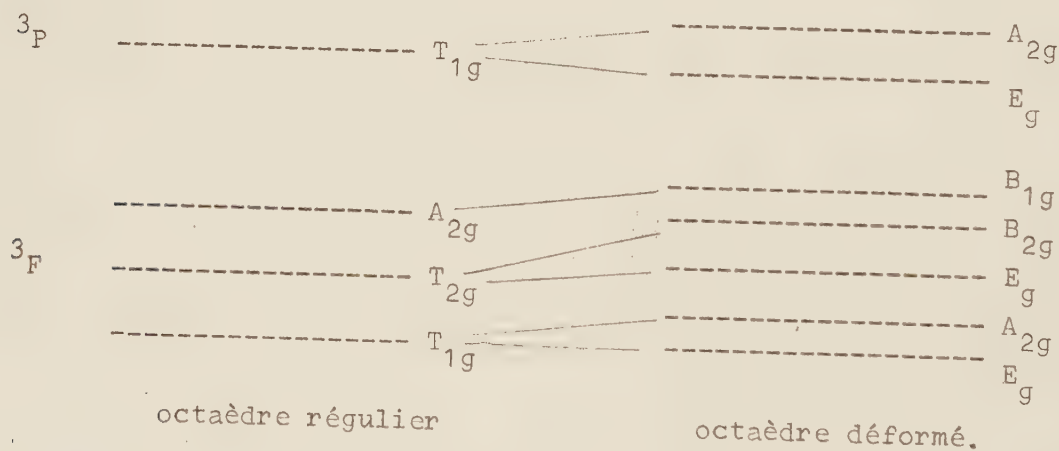
- dans une symétrie octaédrique non régulière:

$$\begin{aligned}
 (62) \quad W_1 &= 4\mu_{xy} \left(2B_0 + \frac{1}{5} B_2 \right) + 2\mu_z \left(2B_0 - \frac{2}{5} B_2 \right) \\
 W_2 = W_3 &= 4\mu_{xy} \left(2B_0 - \frac{1}{10} B_2 \right) + 2\mu_z \left(2B_0 + \frac{1}{5} B_2 \right)
 \end{aligned}$$

- dans une symétrie octaédrique régulière:

$$(63) \quad W_1 = W_2 = W_3 = 6\mu \cdot 2B_0 .$$

Les schémas de scission correspondants seront:



Compte tenu de ces résultats, il est possible d'étudier les spectres d'absorption d'éléments tels que le vanadium trivalent ou

le nickel bivalent. Le nombre de transitions rendues possibles est plus élevé que pour les ions à un seul électron. Les spectres des complexes de V^{3+} ont été étudiés par HARTMANN (1951), LOW (1957) et LIEHR (1959) en supposant des structures octaédriques. PRYCE et RUNCILMAN (1958) ont introduit une déformation selon un axe de rotation d'ordre 3 de l'octaèdre. Cette hypothèse, assez inhabituelle, leur a permis d'expliquer, de façon très satisfaisante, les spectres observés. Citons à propos de l'ion Ni^{2+} octaédriquement coordonné les travaux de BALLHAUSEN (1955), JORGENSEN (1955, 1956, 1958), MAKI (1957, 1958), HARTMANN (1958) et LIEHR (1959).

L'étude des spectres d'absorption de tels ions par la méthode du champ cristallin a fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux. Nous n'avons pas consacré une part plus importante de ce travail à cette théorie qui ne constitue pas son but essentiel. En effet, l'établissement des résultats théoriques de la seconde partie traitant de l'étude de l'ion au voisinage d'une électrode, nécessite seulement la connaissance des expressions (58), (59), (60), (61) et (62) des énergies de champ cristallin. Les calculs numériques seront conduits dans le cas d'un seul électron; nous renvoyons à plus tard l'étude numérique complète du problème à deux électrons.

DEUXIEME PARTIE

INFLUENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE

INHOMOGENE

Cette deuxième partie traite d'une application nouvelle de la méthode du champ cristallin: l'étude d'un ion de transition au voisinage d'une électrode. Nous poserons d'abord le problème électrochimique auquel nous nous intéressons, puis nous proposerons une méthode théorique de résolution.

1. THEORIE DE LA DOUBLE COUCHE ET METHODE PROPOSEE

Les expériences de LIPPMANN sur l'électrocapillarité sont à l'origine de l'étude de la double couche. Cette dernière appliquée à l'électrochimie par HELMHOLTZ, reprise par GOUY puis par STERN est actuellement l'objet de nombreuses recherches. Rappelons d'abord les diverses théories émises à son sujet.

théorie d'HELMHOLTZ

Selon cet auteur, la présence d'une électrode plane dans un liquide provoque l'apparition d'une densité superficielle de charge $+\sigma$ et induit la formation d'une couche d'ions de densité $-\sigma$. Ce système est équivalent à un condensateur plan.

Si δ est la distance des armatures et ϵ la constante diélectrique dans cette zone, la différence de potentiel s'écrit:

$$(64) \quad V = \frac{4 \pi \sigma \delta}{\epsilon}$$

V varie proportionnellement à la distance à l'électrode .(figure ci dessous)



Des mesures de capacité permettent de déterminer δ en supposant différentes valeurs de la constante diélectrique. DARMOIS (1960) fait varier ϵ de 1 à 80 et obtient pour δ les valeurs extrêmes 0,3 Å et 23 Å ne constituant qu'un ordre de grandeur. Ces mesures montrent, en outre, la dépendance entre capacité et potentiel. Ces remarques ont conduit GOUY à modifier cette théorie.

théorie de GOUY

GOUY suppose que les ions sont animés du mouvement brownien et en écrivant les densités d'ions présents sous la forme:

$$(65) \quad \begin{aligned} n^+ &= n e^{\frac{-z e_0 V}{k T}} \\ n^- &= n e^{\frac{z e_0 V}{k T}} \end{aligned}$$

il évalue la densité cubique de charge ρ

$$(66) \quad \rho = - 2 n z e_0 \text{Sh} \frac{z e_0 V}{k T}$$

où z est la valence, e_0 la charge de l'électron, V la différence de potentiel de la couche. En admettant que cette densité cubique est constante à la distance x de l'électrode l'équation de Poisson donne:

$$(67) \quad \frac{d^2 V}{dx^2} = - \frac{4 \pi \rho}{\epsilon} = \frac{8 \pi n z e_0}{\epsilon} \text{Sh} \frac{z e_0 V}{k T}$$

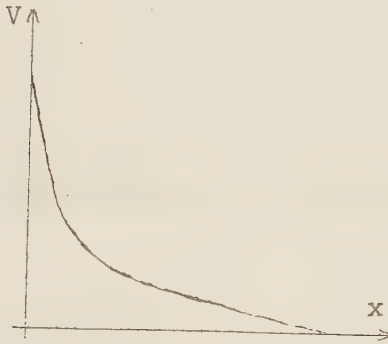
En intégrant, et en supposant que le potentiel prend les valeurs V_0 à l'électrode et 0 dans la solution on obtient:

$$\frac{d V}{d x} = \pm \sqrt{\frac{32 \pi n k T}{\epsilon}} \text{Sh} \frac{z e_0 V}{2 k T},$$

ou:

$$(68) \quad V = \frac{2 k T}{z e_0} \text{Log} \frac{1 + C e^{-\chi x}}{1 - C e^{-\chi x}} .$$

C est une constante arbitraire et $\chi^2 = \frac{8 \pi n z^2 e_0^2}{\epsilon k T}$.



On peut tracer la courbe $V(x)$ ci-contre. Il est en outre possible de déduire de l'expression (68) la valeur de la densité de charge apparue sur l'électrode,

$$\sigma = - \sqrt{\frac{2 n \epsilon k T}{\pi}} \text{Sh} \frac{z e_0 V_0}{2 k T}$$

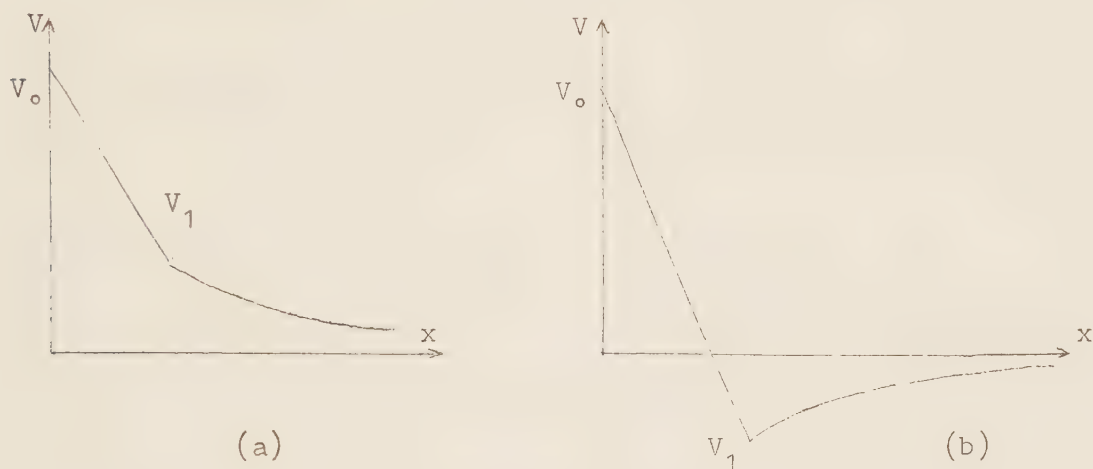
et celle de la capacité. Les résultats ainsi obtenus sont trop élevés. (DARMOIS)

théorie de STERN

STERN fait la synthèse des deux théories précédentes. Il considère la couche d'Helmholtz comme constituée d'ions rigide-ment adsorbés et la fait suivre d'une couche de Gouy dite "couche diffuse" où les ions sont animés du mouvement brownien. Si au voisinage de l'électrode on a un garnissage rigide puis une zone de diffusion où la concentration varie, la représentation graphique de la variation du potentiel en fonction de la distance comportera une partie linéaire puis une partie courbe. Nous insisterons ultérieurement sur le rôle du point de raccordement de ces deux parties du tracé. En appelant V_0 le potentiel de l'électrode, V_1 le potentiel au niveau des ions adsorbés, ϵ_1 la constante diélectrique dans la couche adsorbée et ϵ_2 la constante diélectrique dans la couche diffuse, on peut évaluer la densité de charge de l'électrode comme somme des densités des deux couches envisagées. On obtient:

$$(69) \quad \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \frac{\epsilon_1}{4 \pi \delta} (V_0 - V_1) - \sqrt{\frac{2 n \epsilon_2 k T}{\pi}} \text{Sh} \frac{z e_0 V_1}{2 k T}$$

Selon l'importance du garnissage en ions adsorbés, le potentiel V_1 sera de même signe que V_0 ou de signe contraire ; il s'ensuit que la courbe $V(x)$ percera ou ne percera pas l'axe des x . (figures ci-dessous)



La courbe sera du type (a) lorsque les ions ont un fort diamètre (faible garnissage), et du type (b) dans le cas contraire.

Si l'on s'accorde pour reconnaître que cette théorie est la meilleure que l'on possède, on constate néanmoins qu'elle présente des insuffisances regrettables; en particulier il faut choisir arbitrairement les valeurs des constantes diélectriques. FRUMKIN (1961) propose un modèle de couche triple; sur une électrode chargée positivement (densité $+\sigma_1$) il y a adsorption d'ions négatifs (densité $-\sigma_2$); il doit apparaître derrière cette première couche adsorbée une nouvelle couche adsorbée formée de cations (densité $+\sigma_3$). Cette adsorption supplémentaire dite "adsorption spécifique" est très étudiée, et son rôle semble important car elle est vraisemblablement responsable des variations de potentiel d'électrode lors de la substitution d'un cation par un autre.

Il ressort de l'exposé de ces diverses théories que , d'une part la courbe représentant la variation du potentiel en fonction de la distance à l'électrode est très mal connue, et que, d'autre part

elle est d'une importance fondamentale pour l'explication de l'ensemble des phénomènes électrochimiques. Nous allons montrer que l'étude de sa courbure peut apporter des précisions utiles sur le comportement des ions au voisinage de l'électrode.

méthode proposée pour rendre compte de l'effet de l'inhomogénéité du champ au voisinage de l'électrode.

Nous avons montré dans la première partie de ce travail qu'il est possible de déterminer la structure de solvatation par ajustement entre niveaux d'énergie calculés et mesurés. Cherchons à relier par un moyen théorique la variation de potentiel extérieur aux niveaux d'énergie de l'ion solvaté.

L'étude de l'influence d'un champ électrique sur les niveaux d'énergie d'un atome est un problème classique de perturbation. Il est bien connu qu'au premier ordre il n'y a pas d'effet pour les atomes non hydrogénoïdes car les éléments diagonaux sont annulés par l'intégrale en ϕ ; seuls les termes du deuxième ordre ne sont pas nuls. Il est cependant possible de rendre compte de l'inhomogénéité du champ par une perturbation du premier ordre.

En effet il existe dans la double couche un potentiel variant rapidement en fonction de la distance ; la courbe représentative possède une "cassure". Cette dernière est selon HELMHOLTZ le raccordement de deux droites et selon STERN le raccordement de la droite d'HELMHOLTZ et de la courbe de GOUY. L'ion suivant une ligne de courant passe donc dans un champ fortement inhomogène. On se propose d'étudier l'action de ce champ sur cet ion et c'est l'existence de cette zone particulière qui va donner des phénomènes non encore mis en évidence. Il semble acquis que ces points anguleux correspondent à des films d'ions, ce qui implique une forte densité de charge ρ sur une faible distance, donc un maximum pour le terme $\frac{d^2V}{dx^2}$ proportionnel à ρ , (équation de POISSON) et caractérisant par ailleurs la courbure du potentiel.

Considérons un développement du potentiel en fonction de la distance, au voisinage du point où se trouve l'ion:

$$(70) \quad V(x) = V_1 + x \left(\frac{dV}{dx} \right)_1 + \frac{x^2}{2!} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_1 + \dots$$

V_1 représente le potentiel au point où se trouve l'ion,

$\left(\frac{dV}{dx} \right)_1 = -E_x$ représente le champ au point où se trouve l'ion

et $\left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_1$ s'apparente d'une part à la densité cubique de charge, d'autre part à la courbure du potentiel au point envisagé.

Nous perturberons au premier ordre les niveaux de l'ion hydraté par ce potentiel réduit aux trois premiers termes de son développement (formule 70), le terme de champ électrique étant, bien entendu, sans effet. La relation (70) revient à supposer que l'axe des x de l'édifice solvaté est dirigé perpendiculairement à l'électrode. Pour plus de généralité nous prendrons les trois cas:

$$V(x) = V_1 + \frac{x^2}{2!} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_1$$

$$(71) \quad V(y) = V_1 + \frac{y^2}{2!} \left(\frac{d^2V}{dy^2} \right)_1$$

$$V(z) = V_1 + \frac{z^2}{2!} \left(\frac{d^2V}{dz^2} \right)_1$$

(ces relations sont valables avec origine au point où se trouve l'ion).

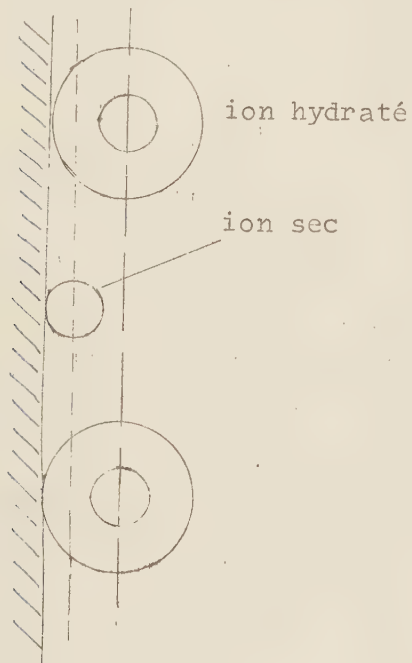
Pour la suite du calcul, il est utile d'exprimer les relations (71) en coordonnées polaires:

$$V(x) = V_1 + \frac{1}{2} r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \frac{d^2V}{dx^2}$$

$$(72) \quad V(y) = V_1 + \frac{1}{2} r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \frac{d^2V}{dy^2}$$

$$V(z) = V_1 + \frac{1}{2} r^2 \cos^2 \theta \frac{d^2V}{dz^2}$$

Pour simplifier nous allons traiter d'abord la perturbation agissant sur l'ion sec. Cette étape n'est pas inutile car dans la couche d'HELMHOLTZ



où le potentiel est supposé linéaire (s'il ne l'est pas exactement la courbure est néanmoins faible), l'ion peut être considéré comme pratiquement sec. Ainsi MOTT, PARSONS, et WATTS-TOBIN (1962) donnent un schéma comprenant une première couche d'ions secs adsorbés puis une deuxième couche d'ions hydratés. (figure ci-contre)

Nous envisagerons ensuite l'effet simultané des deux perturbations: le potentiel créé par les coordinats et le potentiel extérieur au voisinage de l'ion.

2. CAS DES IONS SECS

Nous partirons de la même base de fonctions que pour le champ des coordinats, à savoir les fonctions D_2 D_1 D_0 D_{-1} D_{-2} (formule 7), que nous décomposerons en fonctions réelles (formule 8).

En représentant par K l'hamiltonien de perturbation, on calculera les éléments matriciels

$$K_{ij} = \langle D_i | K | D_j \rangle$$

au moyen des éléments

$$k_{ij} = \langle \psi_i | K | \psi_j \rangle .$$

A. Recherche des k_{ij} .

On remarque que quelque soit l'axe selon lequel la perturbation quadratique est dirigée, la contribution du terme constant V_1 est:

$$\langle \psi_i V_1 \psi_j \rangle = V_1 \delta_{ij}.$$

Il n'agit donc que sur les éléments diagonaux sous forme d'une énergie additionnelle constante.

On peut évaluer dès à présent les intégrales radiales:

$$(73) \quad I_r = \int_0^{\infty} R^2(r) r^4 dr = \int_0^{\infty} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^7 r^8 e^{-\frac{2Z}{3a_0} r} dr,$$

à l'aide de la relation:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad \text{avec } a > 0 \text{ et } n > -1.$$

On obtient alors:

$$(74) \quad I_r = \frac{3^{11} \cdot 5 \cdot 7}{2^2} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2$$

Le calcul complet des éléments matriciels k_{ij} exige la résolution des intégrales en θ et en φ ; ces dernières dépendant de l'axe selon lequel est dirigé le potentiel quadratique, il est nécessaire d'étudier différents cas.

a) Potentiel quadratique selon oz

Les intégrales en φ annulent tous les éléments non diagonaux. Les seuls éléments non nuls seront donc $k_{22}, k_{11}, k_{00}, k_{-1-1}$ et k_{-2-2} pour lesquels on obtient:

$I_{\varphi_{22}} = \pi$	$I_{\theta_{22}} = \frac{2^4}{3 \cdot 5 \cdot 7}$
$I_{\varphi_{11}} = \pi$	$I_{\theta_{11}} = \frac{2^2}{5 \cdot 7}$
$I_{\varphi_{00}} = 2\pi$	$I_{\theta_{00}} = \frac{2^3 \cdot 11}{3 \cdot 5 \cdot 7}$
$I_{\varphi_{-1-1}} = \pi$	$I_{\theta_{-1-1}} = \frac{2^2}{5 \cdot 7}$
$I_{\varphi_{-2-2}} = \pi$	$I_{\theta_{-2-2}} = \frac{2^4}{3 \cdot 5 \cdot 7}$

En posant:

$$(75) \quad A_z = 3 \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 \frac{d^2 V}{dz^2}, \text{ les éléments matriciels s'écrivent:}$$

$$(76) \quad \begin{aligned} k_{22} &= 3 A_z \\ k_{11} &= 9 A_z \\ k_{00} &= 11 A_z \\ k_{-1-1} &= 9 A_z \\ k_{-2-2} &= 3 A_z \end{aligned}$$

b) Potentiel quadratique selon ox

Un seul élément non diagonal est différent de zéro.

En posant:

$$A_x = 3 \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 \frac{d^2 V}{dx^2}, \text{ on obtient pour les } k_{ij} \text{ les valeurs suivantes:}$$

$$(77) \quad \begin{aligned} k_{22} &= 9 A_x \\ k_{20} &= k_{02} = -2 \sqrt{3} A_x \\ k_{11} &= 9 A_x \\ k_{00} &= 5 A_x \\ k_{-1-1} &= 3 A_x \\ k_{-2-2} &= 9 A_x \end{aligned}$$

c) Potentiel quadratique selon oy

Dans ce cas, un calcul analogue conduit aux résultats

suivants:

$$\begin{aligned}
 k_{22} &= 9A_y \\
 k_{20} &= k_{02} = 2\sqrt{3} A_y \\
 k_{11} &= 3A_y \\
 (78) \quad k_{00} &= 5A_y \quad \text{avec} \quad A_y = 3 \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \frac{d^2 V}{dy^2} \\
 k_{-1-1} &= 9A_y \\
 k_{-2-2} &= 9A_y
 \end{aligned}$$

Les k_{ij} ainsi calculés permettent de déterminer les éléments matriciels K_{IJ} qui interviennent dans l'équation séculaire du problème à un électron.

B. Calcul des K_{IJ} et problème à un électron.

En utilisant la relation (8) exprimant $D_2, D_1, D_0, D_{-1}, D_{-2}$ en fonction de $\psi_2, \psi_1, \psi_0, \psi_{-1}, \psi_{-2}$ on déduit les K_{IJ} des k_{ij} de la manière suivante:

$$K_{22} = \langle D_2 | K | D_2 \rangle = \langle (\psi_2 - i\psi_{-2}) | K | (\psi_2 + i\psi_{-2}) \rangle$$

$$K_{22} = \frac{1}{2} \iiint (D_2 - iD_{-2}) K (D_2 + iD_{-2}) d\tau$$

$$K_{22} = \frac{1}{2} (k_{22} + k_{-2-2})$$

En procédant ainsi pour toutes les fonctions D_i et en supprimant les k_{ij} nuls on a:

$$\begin{aligned}
 K_{22} &= K_{-2-2} = \frac{1}{2} (k_{22} + k_{-2-2}) \\
 (79) \quad K_{11} &= K_{-1-1} = \frac{1}{2} (k_{11} + k_{-1-1})
 \end{aligned}$$

.../...

$$\begin{aligned}
 (79) \quad K_{00} &= k_{00} \\
 K_{-20} &= K_{20} = K_{02} = K_{0-2} = \frac{1}{\sqrt{2}} k_{02} \\
 K_{-22} &= K_{2-2} = \frac{1}{2} (k_{22} - k_{-2-2}) \\
 K_{-11} &= K_{1-1} = -\frac{1}{2} (k_{11} - k_{-1-1})
 \end{aligned}$$

En remplaçant les k_{ij} par leurs valeurs (76), (77) ou (78) selon l'axe de perturbation considéré, on obtient les trois déterminants séculaires du problème de l'ion sec à un électron.

a) Potentiel quadratique selon ox

	(D_2)	(D_1)	(D_0)	(D_{-1})	(D_{-2})	
(D_2)	$V_1 + 9A_x - W$	0	$-\sqrt{6} A_x$	0	0	= 0
(D_1)	0	$V_1 + 6A_x - W$	0	$-3 A_x$	0	
(80) (D_0)	$-\sqrt{6} A_x$	0	$V_1 + 5A_x - W$	0	$-\sqrt{6} A_x$	
(D_{-1})	0	$-3 A_x$	0	$V_1 + 6A_x - W$	0	
(D_{-2})	0	0	$-\sqrt{6} A_x$	0	$V_1 + 9A_x - W$	

b) Potentiel quadratique selon oy

	$V_1 + 9A_y - W$	0	$+\sqrt{6} A_y$	0	0	= 0
	0	$V_1 + 6A_y - W$	0	$+3 A_y$	0	
(81)	$+\sqrt{6} A_y$	0	$V_1 + 5A_y - W$	0	$+\sqrt{6} A_y$	
	0	$+3 A_y$	0	$V_1 + 6A_y - W$	0	
	0	0	$+\sqrt{6} A_y$	0	$V_1 + 9A_y - W$	

c) Potentiel quadratique selon oz

	(D_2)	(D_1)	(D_0)	(D_{-1})	(D_{-2})
(D_2)	$V_1 + 3A_z - W$	0	0	0	0
(D_1)	0	$V_1 + 9A_z - W$	0	0	0
(82) (D_0)	0	0	$V_1 + 11A_z - W$	0	0
(D_{-1})	0	0	0	$V_1 + 9A_z - W$	0
(D_{-2})	0	0	0	0	$V_1 + 3A_z - W$

Les solutions de l'équation 82 sont en évidence. Les équations 80 et 81 de forme différente se ramènent à:

$$(83) \quad (V_1 + 9A - W)^2 (V_1 + 3A - W) \left[\begin{array}{c|c} V_1 + 5A - W & \pm 6A \\ \hline \pm 6A & V_1 + 9A - W \end{array} \right] - 6A^2 = 0$$

et finalement les trois équations ont des solutions identiques:

$$(84) \quad \begin{aligned} W'_1 &= W'_2 = V_1 + 3A \\ W'_3 &= W'_4 = V_1 + 9A \\ W'_5 &= V_1 + 11A \end{aligned}$$

(la notation W' permet de distinguer les énergies de potentiel quadratique des énergies de champ cristallin).

Dans le cas de l'ion sec à un électron, l'effet de la perturbation quadratique est donc bien indépendant de l'axe choisi. Le schéma de scission des niveaux d'énergie de l'ion sec sous l'effet de ce potentiel peut se représenter de la manière suivante:



C. Etude de l'ion sec à deux électrons

Les fonctions diélectroniques (12) et (13), combinaisons antisymétrisées des fonctions $D_2 D_1 D_0 D_{-1} D_{-2}$, seront utilisées ici dans les mêmes conditions que dans la première partie. En effet, le potentiel perturbateur (70) vérifie les deux remarques (pages 13 et 14); il est "monoélectronique", et ne dépend pas des coordonnées de spin. La règle de CONDON et SHORTLEY (18) et (19) est donc applicable au calcul des éléments matriciels:

$$\chi_{ij} = \langle F_i \quad K \quad F_j \rangle ,$$

et permettra de les exprimer en fonction des

$$K_{ij} = \langle D_i \quad K \quad D_j \rangle$$

déjà calculés et intervenant dans les équations (80), (81) et (82).

D'autre part, l'hamiltonien de perturbation n'impliquant pas les coordonnées de spin, l'équation séculaire sera construite sur les seules fonctions ${}^3F_{31}, {}^3F_{21}, {}^3F_{11}, {}^3F_{01}, {}^3F_{-11}, {}^3F_{-21}, {}^3F_{-31}$, définies par les relations (12).

Compte tenu des valeurs des K_{ij} , les seuls éléments matriciels χ_{ij} non nuls seront:

$$\begin{aligned} \chi_{33} &= K_{22} + K_{11} \\ \chi_{22} &= K_{22} + K_{00} \\ (85) \quad \chi_{11} &= \frac{2}{5} (K_{11} + K_{00}) + \frac{3}{5} (K_{22} + K_{-1-1}) \\ \chi_{00} &= \frac{4}{5} (K_{11} + K_{-1-1}) + \frac{1}{5} (K_{22} + K_{-2-2}) \\ \chi_{-1-1} &= \frac{2}{5} (K_{00} + K_{-1-1}) + \frac{3}{5} (K_{11} + K_{-2-2}) \\ &\dots/\dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K_{-2-2} &= K_{00} + K_{-2-2} \\
 K_{-3-3} &= K_{-1-1} + K_{-2-2} \\
 (85) \quad K_{31} &= K_{13} = K_{-1-3} = K_{-3-1} = -\frac{2}{\sqrt{10}} K_{20} + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{10}} K_{1-1} \\
 K_{20} &= K_{02} = K_{0-2} = K_{-2-0} = \frac{1}{\sqrt{5}} K_{0-2} \\
 K_{1-1} &= K_{-11} = -\frac{2}{5} K_{1-1} + \frac{\sqrt{6}}{5} K_{0-2} + \frac{\sqrt{6}}{5} K_{20}
 \end{aligned}$$

Ces relations exprimant les éléments de matrice K_{ij} du problème à deux électrons en fonction des K_{ij} du problème à un électron conduisent rapidement à la formation des déterminants séculaires correspondants. En effet, les K_{ij} sont connus d'après (79); les k_{ij} intervenant dans ces relations sont connus d'après (76), (77) et (78). Remarquons que l'on trouvera immédiatement les valeurs des K_{ij} dans les déterminants séculaires (80), (81) et (82). Ecrivons les déterminants séculaires du problème à deux électrons 3d en distinguant, comme précédemment, trois directions ox, oy, et oz .

a) Potentiel quadratique selon ox

	(F ₃)	(F ₂)	(F ₁)	(F ₀)	(F ₋₁)	(F ₋₂)	(F ₋₃)
(F ₃)	$V_1 + 15A_x - W$	0	$-\sqrt{\frac{3}{5}}A_x$	0	0	0	0
(F ₂)	0	$V_1 + 14A_x - W$	0	$-\sqrt{\frac{6}{5}}A_x$	0	0	0
(F ₁)	$-\sqrt{\frac{3}{5}}A_x$	0	$V_1 + \frac{67}{5}A_x - W$	0	$-\frac{6}{5}A_x$	0	0
(86) (F ₀)	0	$-\sqrt{\frac{6}{5}}A_x$	0	$V_1 + \frac{66}{5}A_x - W$	0	$-\sqrt{\frac{6}{5}}A_x$	0
(F ₋₁)	0	0	$-\frac{6}{5}A_x$	0	$V_1 + \frac{67}{5}A_x - W$	0	$-\sqrt{\frac{3}{5}}A_x$
(F ₋₂)	0	0	0	$-\sqrt{\frac{6}{5}}A_x$	0	$V_1 + 14A_x - W$	0
(F ₋₃)	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{5}}A_x$	0	$V_1 + 15A_x - W$

b) Potentiel quadratique selon oy

$$(87) \quad \begin{vmatrix} V_1 + 15A_y - W & 0 & +\sqrt{\frac{3}{5}}A_y & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_1 + 14A_y - W & 0 & +\sqrt{\frac{6}{5}}A_y & 0 & 0 & 0 \\ +\sqrt{\frac{3}{5}}A_y & 0 & V_1 + \frac{67}{5}A_y - W & 0 & +\frac{6}{5}A_y & 0 & 0 \\ 0 & +\sqrt{\frac{6}{5}}A_y & 0 & V_1 + \frac{66}{5}A_y - W & 0 & +\sqrt{\frac{6}{5}}A_y & 0 \\ 0 & 0 & +\frac{6}{5}A_y & 0 & V_1 + \frac{67}{5}A_y - W & 0 & +\sqrt{\frac{3}{5}}A_y \\ 0 & 0 & 0 & +\sqrt{\frac{6}{5}}A_y & 0 & V_1 + 14A_y - W & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & +\sqrt{\frac{3}{5}}A_y & 0 & V_1 + 15A_y - W \end{vmatrix}$$

c) Potentiel quadratique selon oz

$$(88) \quad \begin{vmatrix} V_1 + 12A_z - W & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_1 + 14A_z - W & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_1 + \frac{76}{5}A_z - W & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_1 + \frac{70}{5}A_z - W & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_1 + \frac{76}{5}A_z - W & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_1 + 14A_z - W & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_1 + 12A_z - W \end{vmatrix}$$

L'ion sec n'ayant pas d'axe privilégié les résultats obtenus doivent être indépendant du choix d'une direction pour la perturbation. Nous allons montrer qu'il en est bien ainsi. La résolution des équations séculaires est facilitée par un réarrangement des fonctions de base. Ainsi on écrira l'équation en x:

$$(89) \quad \begin{array}{c} (F_3) \quad (F_1) \quad (F_{-1}) \quad (F_{-3}) \quad (F_2) \quad (F_0) \quad (F_{-2}) \\ \left| \begin{array}{ccccccc} V_1+15A-W & -\sqrt{\frac{3}{5}}A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{3}{5}}A & V_1+\frac{67}{5}A-W & -\frac{6}{5}A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{6}{5}A & V_1+\frac{67}{5}A-W & -\sqrt{\frac{3}{5}}A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{\frac{3}{5}}A & V_1+15A-W & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_1+14A-W & -\sqrt{\frac{6}{5}}A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{6}{5}}A & V_1+\frac{66}{5}A-W & -\sqrt{\frac{6}{5}}A \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{6}{5}}A & V_1+14A-W \end{array} \right| \end{array}$$

Sous cette forme, l'équation 89 se scinde en deux parties:

$$(V_1 + 14A - W) \left[(V_1 + \frac{66}{5}A - W)(V_1 + 14A - W) - \frac{12}{5}A^2 \right] = 0$$

et,

$$\left[(V_1 + 15A - W)(V_1 + \frac{67}{5}A - W) - \frac{3}{5}A^2 \right]^2 - (\frac{6}{5}A)^2 (V_1 + 15A - W)^2 = 0.$$

Les solutions de ces deux équations sont respectivement

$$W = V_1 + 14A$$

$$W = V_1 + 12A$$

$$W = V_1 + \frac{76}{5}A$$

pour la première et pour la seconde:

$$W = V_1 + 12A$$

$$W = V_1 + \frac{76}{5}A$$

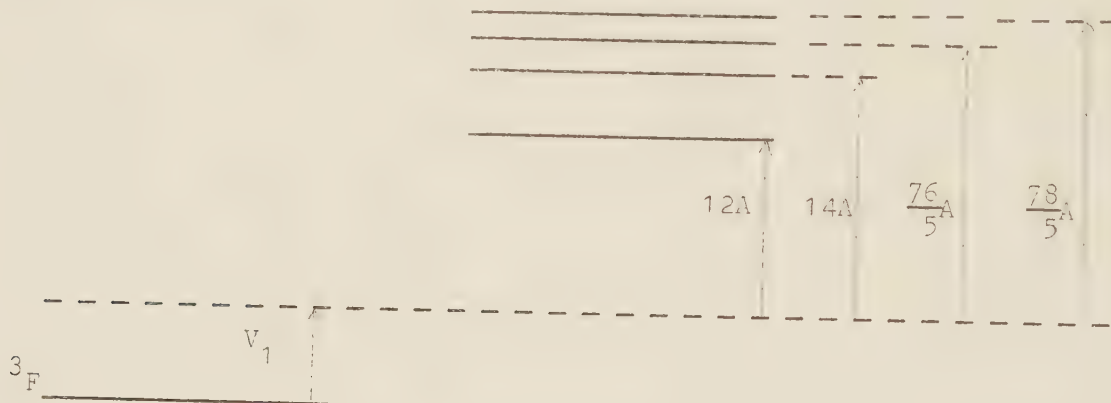
$$W = V_1 + 14A$$

$$W = V_1 + \frac{78}{5}A$$

L'équation (89) admet donc le même système de solutions que l'équation (88) dont les racines sont en évidence sur la diagonale. On peut prévoir qu'il en sera de même pour l'équation (87) c'est-à-dire pour un potentiel

dirigé selon oy , car les signes des éléments non diagonaux n'interviennent pas au cours de la résolution.

Ainsi l'ion sec à deux électrons $3d$ verra son niveau fondamental 3F scindé, sous l'effet de la perturbation quadratique, selon le schéma suivant:



les énergies correspondantes étant:

$$\begin{aligned}
 W'_1 &= W'_2 = V_1 + 12A \\
 W'_3 &= W'_4 = V_1 + 14A \\
 W'_5 &= W'_6 = V_1 + \frac{76}{5}A \\
 W'_7 &= V_1 + \frac{78}{5}A
 \end{aligned}
 \tag{90}$$

Nous avons calculé, dans la première partie de ce travail la scission de champ cristallin du niveau excité 3P . Nous allons étudier maintenant l'effet du potentiel quadratique sur ce niveau.

cas du niveau 3P

On applique la règle de CONDON et SHORTLEY (18) et (19) aux éléments de matrice construits à partir des fonctions 3P (13). On obtient ainsi pour expression des χ_{ij} :

$$\begin{aligned}
 K_{11} &= \frac{3}{5} (K_{11} + K_{00}) + \frac{2}{5} (K_{22} + K_{-1-1}) \\
 K_{00} &= \frac{1}{5} (K_{11} + K_{-1-1}) + \frac{4}{5} (K_{22} + K_{-2-2}) \\
 K_{-1-1} &= \frac{3}{5} (K_{00} + K_{-1-1}) + \frac{2}{5} (K_{11} + K_{-2-2}) \\
 (91) \quad K_{10} &= \frac{\sqrt{3}}{5} K_{0-1} - \frac{\sqrt{2}}{5} K_{21} + \frac{2\sqrt{2}}{5} K_{-1-2} \\
 K_{1-1} &= -\frac{3}{5} K_{1-1} - \frac{\sqrt{6}}{5} K_{0-2} - \frac{\sqrt{6}}{5} K_{20} \\
 K_{0-1} &= \frac{\sqrt{3}}{5} K_{10} - \frac{\sqrt{2}}{5} K_{-1-2} + \frac{2\sqrt{2}}{5} K_{21}
 \end{aligned}$$

On obtient respectivement selon les axes ox oy et oz les déterminants suivants:

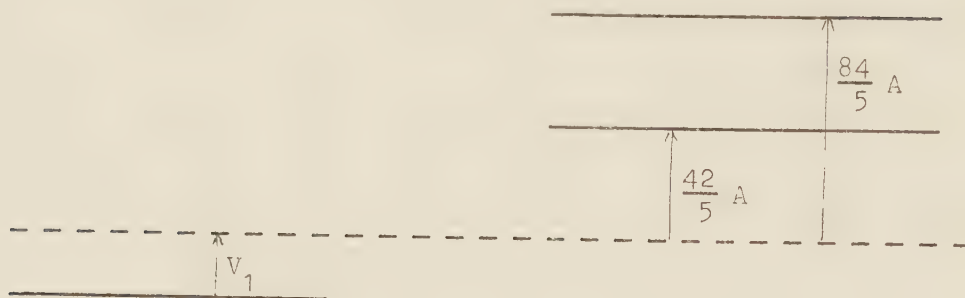
$$\begin{aligned}
 (91') \quad & \begin{vmatrix} V_1 + \frac{63}{5} A_x - W & 0 & + \frac{21}{5} A_x \\ 0 & V_1 + \frac{84}{5} A_x - W & 0 \\ + \frac{21}{5} A_x & 0 & V_1 + \frac{63}{5} A_x - W \end{vmatrix} = 0 \\
 & \begin{vmatrix} V_1 + \frac{63}{5} A_y - W & 0 & - \frac{21}{5} A_y \\ 0 & V_1 + \frac{84}{5} A_y - W & 0 \\ - \frac{21}{5} A_y & 0 & V_1 + \frac{63}{5} A_y - W \end{vmatrix} = 0 \\
 & \begin{vmatrix} V_1 + \frac{84}{5} A_z - W & 0 & 0 \\ 0 & V_1 + \frac{42}{5} A_z - W & 0 \\ 0 & 0 & V_1 + \frac{84}{5} A_z - W \end{vmatrix} = 0
 \end{aligned}$$

Ces trois équations fournissent des résultats identiques:

$$(92) \quad W'_1 = W'_2 = V_1 + \frac{84}{5} A$$

$$W'_3 = V_1 + \frac{42}{5} A$$

L'état 3P est donc lui-même scindé selon le schéma:



La scission due à la courbure du potentiel au voisinage de l'électrode, sur l'ion supposé non hydraté est donc indépendante de la direction de perturbation dans le problème à deux électrons comme dans le problème monoélectronique, pour le niveau excité 3P comme pour le niveau fondamental 3F . Nous avons effectué le calcul complet pour les trois axes afin d'établir des relations utiles pour la suite. Etudions maintenant l'effet simultané des deux perturbations de champ cristallin et de champ inhomogène.

3. CAS DES IONS HYDRATES

A. Méthode d'étude.

Comme nous l'avons déjà indiqué, le problème de champ cristallin liquide revenant à considérer l'ion étudié comme perturbé par un potentiel dû au voisinage, se prête bien à l'étude de la perturbation par un second potentiel extérieur. Le caractère compétitif des deux hamiltoniens de perturbation se traduira par leur introduction simultanée dans l'hamiltonien du système.

Si l'on conserve l'expression du potentiel perturbateur de champ des ligands $V(r_i)$ et que l'on introduise le potentiel $V(x), V(y)$ ou $V(z)$ selon l'axe choisi, pour le champ inhomogène, l'hamiltonien de perturbation global s'écrira:

$$\begin{aligned}
 H(x) &= \sum_i V(r_i) + V_i(x) \\
 H(y) &= \sum_i V(r_i) + V_i(y) \\
 H(z) &= \sum_i V(r_i) + V_i(z)
 \end{aligned}
 \tag{93}$$

Le calcul des éléments matriciels se ramène au calcul d'une somme d'éléments déjà connus: les H_{IJ}^1 pour le champ des ligands, et les K_{IJ} ou χ_{IJ} pour le potentiel quadratique. Nous écrirons donc directement le déterminant séculaire global relatif à chaque direction de perturbation, à partir des déterminants déjà écrits.

B. Cas d'un ion hydraté à un seul électron 3d

En reprenant le déterminant séculaire (52 page 24) de champ des ligands et les déterminants (80, 81 et 82 page 48) on obtient selon les trois axes : (en posant $\alpha_x = V_1 - W_{1x}, \alpha_y = V_1 - W_{1y}, \alpha_z = V_1 - W_{1z}$)

$$\begin{aligned}
 (94) \quad D_{Lx} = & \begin{vmatrix}
 H_{22}^1 + 9A_x + \alpha_x & 0 & -\sqrt{6}A_x & 0 & H_{2-2}^1 \\
 0 & H_{11}^1 + 6A_x + \alpha_x & 0 & -3A_x & 0 \\
 -\sqrt{6}A_x & 0 & H_{00}^1 + 5A_x + \alpha_x & 0 & -\sqrt{6}A_x \\
 0 & -3A_x & 0 & H_{11}^1 + 6A_x + \alpha_x & 0 \\
 H_{2-2}^1 & 0 & -\sqrt{6}A_x & 0 & H_{22}^1 + 9A_x + \alpha_x
 \end{vmatrix}
 \end{aligned}$$

$$(95) D_{LY} = \begin{vmatrix} H_{22}^1 + 9A_y + \alpha_y & 0 & \sqrt{6}A_y & 0 & H_{2-2}^1 \\ 0 & H_{11}^1 + 6A_y + \alpha_y & 0 & 3A_y & 0 \\ \sqrt{6}A_y & 0 & H_{00}^1 + 5A_y + \alpha_y & 0 & \sqrt{6}A_y \\ 0 & 3A_y & 0 & H_{11}^1 + 6A_y + \alpha_y & 0 \\ H_{2-2}^1 & 0 & \sqrt{6}A_y & 0 & H_{22}^1 + 9A_y + \alpha_y \end{vmatrix}$$

$$(96) D_{LZ} = \begin{vmatrix} H_{22}^1 + 3A_z + \alpha_z & 0 & 0 & 0 & H_{2-2}^1 \\ 0 & H_{11}^1 + 9A_z + \alpha_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{00}^1 + 11A_z + \alpha_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{11}^1 + 9A_z + \alpha_z & 0 \\ H_{2-2}^1 & 0 & 0 & 0 & H_{22}^1 + 3A_z + \alpha_z \end{vmatrix}$$

La résolution de l'équation $D_{LZ} = 0$ est immédiate. On obtient les énergies perturbées suivantes:

$$(97) \quad \begin{aligned} W_{1z_1} &= W_{1z_2} = V_1 + 9A_z + H_{11}^1 \\ W_{1z_3} &= V_1 + 11A_z + H_{00}^1 \\ W_{1z_4} &= V_1 + 3A_z + H_{22}^1 + H_{2-2}^1 \\ W_{1z_5} &= V_1 + 3A_z + H_{22}^1 - H_{2-2}^1 \end{aligned}$$

L'équation $D_{LX} = 0$ s'écrit:

$$(98) \quad (H_{11}^1 + V_1 + 9A_x - W)(H_{22}^1 - H_{2-2}^1 + V_1 + 9A_x - W)(H_{11}^1 + V_1 + 3A_x - W) \\ \left[W^2 - (H_{00}^1 + H_{22}^1 + H_{2-2}^1 + 2V_1 + 14A_x)W + (H_{00}^1 + V_1 + 5A_x)(H_{22}^1 + H_{2-2}^1 + V_1 + 9A_x) - 12A_x^2 \right] = 0$$

Parmi les trois racines évidentes de l'équation (98), seule la première $W = V_1 + 9A_x + H_{11}^1$ est analogue à l'une des valeurs obtenues pour un potentiel selon az. (énergie W_{Lz1} de la relation 97) Or, il ne doit pas y avoir d'axe de coordonnée privilégié dans l'édifice à symétrie octaédrique régulière; mais les relations (97) et (98) sont établies pour une symétrie à axe oz différencié. Vérifions l'identité des solutions (97) et (98) dans le cas d'un octaèdre régulier pour lequel les éléments de matrice ont, d'après (48), la forme suivante:

$$(48) \quad \begin{aligned} H_{22}^1 &= 6\mu \left(B_0 + \frac{1}{36} B_4 \right) \\ H_{2-2}^1 &= \frac{5}{6} \mu B_4 \\ H_{00}^1 &= 6\mu \left(B_0 + \frac{1}{6} B_4 \right) \\ H_{11}^1 &= 6\mu \left(B_0 - \frac{1}{9} B_4 \right) \end{aligned}$$

On vérifie les égalités

$$(99) \quad \begin{aligned} H_{00}^1 &= H_{22}^1 + H_{2-2}^1 \\ H_{11}^1 &= H_{22}^1 - H_{2-2}^1 \end{aligned}$$

Ces dernières suffisent à établir la parfaite concordance entre les solutions des équations $D_{LX} = 0$ et $D_{LZ} = 0$. La résolution de $D_{LY} = 0$ conduit, moyennant les conditions (99) aux mêmes résultats.

En résumé, le comportement réciproque des deux perturbations diffère selon que l'octaèdre de solvatation est régulier ou non. Dans le premier cas, les énergies perturbées calculées pour les trois directions ox, oy et oz ont la même forme:

$$\begin{aligned}
 W_1'' = W_2'' &= V_1 + 9A + H_{11}^1 = V_1 + 9A + 6\mu \left(B_0 - \frac{1}{9} B_4 \right) \\
 W_3'' &= V_1 + 11A + H_{00}^1 = V_1 + 11A + 6\mu \left(B_0 + \frac{1}{6} B_4 \right) \\
 W_4'' &= V_1 + 3A + H_{00}^1 = V_1 + 3A + 6\mu \left(B_0 + \frac{1}{6} B_4 \right) \\
 W_5'' &= V_1 + 3A + H_{11}^1 = V_1 + 3A + 6\mu \left(B_0 - \frac{1}{9} B_4 \right).
 \end{aligned}
 \tag{100}$$

On constate qu'il s'agit alors d'une simple addition des énergies de champ cristallin et de potentiel quadratique. (59 et 84). Dans le second cas, lorsque l'octaèdre présente une déformation selon la direction oz (cas de l'ion Cu^{2+} par exemple), les énergies perturbées sont données par (97) et (98). Seules les énergies relatives à une perturbation quadratique dirigée selon l'axe privilégié oz sont encore la simple somme des valeurs de champ cristallin et de potentiel quadratique. Il n'en est plus de même pour des perturbations dirigées selon ox et oy; dans ces derniers cas un seul niveau $W_{1z_1} = W_{1x_1}$ se conserve. La dégénérescence est alors totalement levée et les deux perturbations ne se superposent plus mais interagissent. Ainsi, lorsque l'édifice solvaté possède un axe privilégié, dû à sa dissymétrie, son comportement vis-à-vis de la perturbation quadratique en est affecté.

Avant de discuter ces résultats nous allons établir les équations séculaires du problème à deux électrons.

C. Cas d'un ion hydraté à deux électrons 3d

Nous écrirons comme précédemment le déterminant séculaire global à l'aide des déterminants de champ cristallin (53) et (54) d'une

part, et des déterminants de potentiel quadratique (86), (87), (88) et (91') d'autre part. On obtient pour le niveau 3F les deux déterminants suivants relatifs respectivement à ox , et oz , et construits sur les fonctions (12) classées comme précédemment dans l'ordre $F_3, F_2, F_1, F_0, F_{-1}, F_{-2}, F_{-3}$.

$$(101) \quad D_{LX} = \begin{vmatrix} H_{33}^1 + 15A_x + \alpha_x & 0 & -\sqrt{\frac{3}{5}}A_x & 0 & H_{3-1}^1 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22}^1 + 14A_x + \alpha_x & 0 & -\sqrt{\frac{6}{5}}A_x & 0 & H_{2-2}^1 & 0 \\ -\sqrt{\frac{3}{5}}A_x & 0 & H_{11}^1 + \frac{67}{5}A_x + \alpha_x & 0 & -\frac{6}{5}A_x & 0 & H_{3-1}^1 \\ 0 & -\sqrt{\frac{6}{5}}A_x & 0 & H_{00}^1 + \frac{66}{5}A_x + \alpha_x & 0 & -\sqrt{\frac{6}{5}}A_x & 0 \\ H_{3-1}^1 & 0 & -\frac{6}{5}A_x & 0 & H_{11}^1 + \frac{67}{5}A_x + \alpha_x & 0 & -\sqrt{\frac{3}{5}}A_x \\ 0 & H_{2-2}^1 & 0 & -\sqrt{\frac{6}{5}}A_x & 0 & H_{22}^1 + 14A_x + \alpha_x & 0 \\ 0 & 0 & H_{3-1}^1 & 0 & -\sqrt{\frac{3}{5}}A_x & 0 & H_{33}^1 + 15A_x + \alpha_x \end{vmatrix}$$

$$(102) \quad D_{LZ} = \begin{vmatrix} H_{33}^1 + 12A_z + \alpha_z & 0 & 0 & 0 & H_{3-1}^1 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22}^1 + 14A_z + \alpha_z & 0 & 0 & 0 & H_{2-2}^1 & 0 \\ 0 & 0 & H_{11}^1 + \frac{76}{5}A_z + \alpha_z & 0 & 0 & 0 & H_{3-1}^1 \\ 0 & 0 & 0 & H_{00}^1 + \frac{78}{5}A_z + \alpha_z & 0 & 0 & 0 \\ H_{3-1}^1 & 0 & 0 & 0 & H_{11}^1 + \frac{76}{5}A_z + \alpha_z & 0 & 0 \\ 0 & H_{2-2}^1 & 0 & 0 & 0 & H_{22}^1 + 14A_z + \alpha_z & 0 \\ 0 & 0 & H_{3-1}^1 & 0 & 0 & 0 & H_{33}^1 + 12A_z + \alpha_z \end{vmatrix}$$

Pour le niveau 3P on obtient:

$$(103) \quad D_{LX} = \begin{vmatrix} H_{11}^1 + \frac{63}{5} A_x + \alpha_x & 0 & \frac{21}{5} A_x \\ 0 & H_{00}^1 + \frac{84}{5} A_x + \alpha_x & 0 \\ \frac{21}{5} A_x & 0 & H_{11}^1 + \frac{63}{5} A_x + \alpha_x \end{vmatrix}$$

$$(104) \quad D_{LZ} = \begin{vmatrix} H_{11}^1 + \frac{84}{5} A_z + \alpha_z & 0 & 0 \\ 0 & H_{00}^1 + \frac{42}{5} A_z + \alpha_z & 0 \\ 0 & 0 & H_{11}^1 + \frac{84}{5} A_z + \alpha_z \end{vmatrix}$$

(Dans les quatre déterminants précédents, on a posé $\alpha_i = V_1 - W_{1i}$)

Les équations (103) et (104) se résolvent immédiatement en fournissant dans les deux cas les énergies:

$$(105) \quad W_1'' = W_2'' = V_1 + \frac{84}{5} A + H_{11}^1 = V_1 + \frac{84}{5} A + 12 \mu B_0.$$

$$W_3'' = V_1 + \frac{42}{5} A + H_{11}^1 = V_1 + \frac{42}{5} A + 12 \mu B_0.$$

à condition de supposer $H_{11}^1 = H_{00}^1$ ce qui n'est réalisé que pour une symétrie octaédrique régulière.

La résolution dans le cas du niveau 3F est plus complexe. Nous n'effectuons que celle de l'équation (102) compte tenu du fait que dans l'hypothèse d'une symétrie octaédrique régulière les résultats doivent être les mêmes pour (101) et (102). En procédant à un réarrangement des fonctions de base la résolution de l'équation (102) fournit les énergies:

$$W_1'' = V_1 + \frac{78}{5} A + H_{00}^1$$

$$W_2'' = V_1 + 14 A + H_{22}^1 + H_{2-2}^1$$

$$W_3'' = V_1 + 14 A + H_{22}^1 - H_{2-2}^1$$

$$(106) \quad W_4'' = W_5'' = \frac{H_{11}^1 + H_{33}^1}{2} + V_1 + \frac{68}{5} A + \frac{\sqrt{(H_{11}^1 - H_{33}^1)^2 + (\frac{16}{5} A)^2 + 4(H_{3-1}^1)^2}}{2}$$

$$W_6'' = W_7'' = \frac{H_{11}^1 + H_{33}^1}{2} + V_1 + \frac{68}{5} A - \frac{\sqrt{(H_{11}^1 - H_{33}^1)^2 + (\frac{16}{5} A)^2 + 4(H_{3-1}^1)^2}}{2}$$

La scission du niveau fondamental 3F n'est donc pas complète; il reste deux sous-niveaux doubles. Les énergies W_1'' , W_2'' et W_3'' sont des sommes simples d'énergies de champ cristallin (relation 56 page 25) et de potentiel quadratique (relation 90 page 54). Il n'en est pas de même pour les quatre autres. En effet la comparaison de W_4'' , W_5'' , W_6'' et W_7'' aux relations citées montre qu'il n'est pas possible d'exprimer ces énergies sous forme d'une somme d'énergies de champ cristallin et de potentiel quadratique. Même en introduisant l'hypothèse supplémentaire d'une symétrie régulière, il existe une interaction des deux perturbations. En utilisant dans ce cas, les notations employées en (61) et (90) on peut écrire:

$$(107) \quad W_4'' = W_5'' = W_4 + W_5' + \frac{\omega}{2}$$

$$W_6'' = W_7'' = W_6 + W_7' - \omega$$

où ω désigne le terme d'interaction.

L'étude de l'équation en x ne sera pas abordée ici. Néanmoins on peut remarquer qu'une racine évidente est W_3'' ; la recherche des autres solutions est complexe; il semble cependant que, comme dans les cas précédents, l'introduction de l'hypothèse de régularité de l'édifice de solvation conduise à un résultat d'ensemble identique au précédent.

4. RESULTATS ET INTERPRETATION

Les calculs théoriques nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'une scission des niveaux d'énergie d'un ion de transition sec ou solvaté, spécifique de l'inhomogénéité du champ au voisinage de l'électrode. Cet effet peut être d'un grand intérêt dans l'étude du processus électrochimique, comme nous l'avons indiqué précédemment. La possibilité de déterminer expérimentalement une grandeur jusque-là non mesurée par les électrochimistes doit contribuer à faciliter l'étude de la double couche. Notre propos n'est pas, pour l'instant, d'étudier les possibilités expérimentales mais plutôt d'évaluer l'ordre de grandeur des quantités à mesurer, par comparaison avec les valeurs de champ cristallin.

Les énergies de perturbation de potentiel quadratique ont été exprimées en fonction de deux quantités V_1 et A qui ne sont pas connues expérimentalement. Nous allons effectuer des calculs dans le seul but de préciser les ordres de grandeur respectifs de ces deux quantités. Cette étude ne préjuge en rien de la façon d'exploiter les résultats expérimentaux, si l'effet est mesurable. Il y aura alors vraisemblablement lieu de mettre au point une méthode de calcul permettant de tirer le meilleur profit des données nouvelles.

A. Recherche de l'ordre de grandeur de A et V_1

Le paramètre V_1 représente le potentiel au point où se trouve l'ion étudié, ou plus exactement, la différence de potentiel existant entre ce point et la masse de la solution. (nous considérerons par la suite cette dernière comme placée au potentiel zéro)

Nous avons indiqué à plusieurs reprises que les variations de V_1 dans la double couche sont très mal connues; l'un des buts de ce travail est d'ailleurs de permettre de les préciser. Quoi qu'il en soit, nous pouvons estimer V_1 dans la région adsorbée et dans la couche diffuse au moyen des théories rappelées précédemment et d'un grand nombre de travaux expérimentaux relatifs aux capacités de double couche. Selon DARMOIS (1960) les valeurs de V_1 sont généralement de l'ordre de 1mV à quelques centaines de millivolts, alors que le potentiel V_0 de l'électrode est de l'ordre du volt. Nous ne préciserons pas plus ces valeurs pour l'instant car le facteur V_1 intervient dans les énergies perturbées comme un terme additif disparaissant lors de l'évaluation des transitions possibles; nous serons cependant amenés à l'évaluer au niveau de la couche d'ions solvatés adsorbés.

$$\text{Le paramètre } A = 3 \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 \frac{d^2V}{dx^2} ,$$

introduit au cours du calcul théorique, est directement lié à la courbure de la courbe $V(x)$. Nous admettrons également, avec GOUY, que l'équation de Poisson (67) est satisfaite et que A dépend de la densité cubique de charge. Celle-ci semble maximum au niveau du plan externe d'HELMHOLTZ c'est-à-dire au niveau du plan défini par les ions solvatés adsorbés dans le schéma de MOTT PARSONS et WATTS-TOBIN (page 44). Cette région limitant la couche d'HELMHOLTZ de la couche de GOUY correspond aux points anguleux des diverses représentations de la fonction $V(x)$, et, par conséquent, à un maximum de courbure de cette fonction. Nous allons donc chercher une valeur maximum de A en calculant la densité cubique de charge due à cette couche d'ions hydratés.

Nous supposerons les ions octaédriquement coordonnés, disposés jointivement dans cette région. En fait, nous assimilerons les octaèdres à des sphères tangentes les unes aux autres. (DARMOIS 1960) Le rayon α de ces sphères est calculé à partir des résultats de la première partie. Ainsi, pour l'ion Ti^{3+} nous avons trouvé 1,95 Å pour la distance r_0 du centre de l'ion au barycentre des charges négatives de la molécule d'eau. Cette dernière, dans la représentation de EVANS (1954) est

assimilée à une sphère de rayon $1,38 \text{ \AA}$ et centrée au barycentre des charges négatives. On obtient ainsi $\alpha = 3,33 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (ion Ti^{3+} hydraté)

Une file d'ions de 1 cm de long comprend $1/2\alpha$ ions. La distance h entre les centres des sphères de deux files consécutives étant $h = \alpha\sqrt{3}$, on aura $1/\alpha\sqrt{3}$ files sur une largeur de 1 cm et en tout:

$$(108) \quad \frac{1}{2\alpha^2\sqrt{3}} \text{ ions par cm}^2.$$

La densité cubique de charge correspondante est calculée en remarquant que l'épaisseur de la couche est 2α . On obtient ainsi:

$$(109) \quad \frac{1}{4\alpha^3\sqrt{3}} \text{ ions par cm}^3.$$

La charge du titane étant $ze = 3 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}$ ues la densité cubique s'écrit:

$$(110) \quad \rho = 5,632 \cdot 10^{12} \text{ ues}.$$

En appliquant l'équation de Poisson (67) on en déduit:

$$(111) \quad \epsilon \cdot A = 3,407 \cdot 10^{-4} \text{ ues}.$$

Les valeurs de constantes diélectriques sont mal connues dans le cas des solutions électrolytiques. Prenons provisoirement $\epsilon = 80$ c'est-à-dire la constante diélectrique de l'eau pure. On obtient alors:

$$A = 0,0425 \cdot 10^{-4} \text{ ues} = 0,01405 \text{ ua}.$$

Si l'on compare cette valeur aux valeurs de champ cristallin (page 30), on constate que l'effet correspondant doit fournir des transitions observables ou apporter, aux longueurs d'onde mesurées en l'absence de champ, des modifications très appréciables.

Selon la conception classique de la double couche électrochimique, il existe, dans la zone d'HELMHOLTZ des ions secs. Aussi avons-nous calculé la densité de charge correspondant à une couche de tels ions. On obtient dans le cas du titane trivalent:

$$(112) \quad \rho = 5,343 \cdot 10^{14} \text{ ues},$$

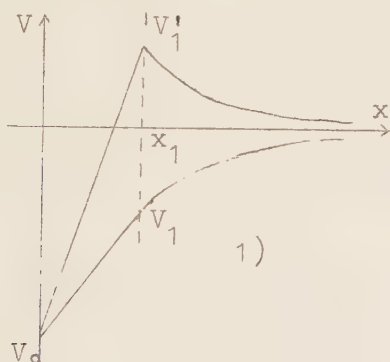
soit une densité de charge approximativement cent fois plus grande que dans le cas précédent. Pour une telle couche les observations

spectroscopiques fourniraient une image de la seule scission de potentiel quadratique. Les bandes d'absorption correspondantes seraient dans l'U.V. lointain.

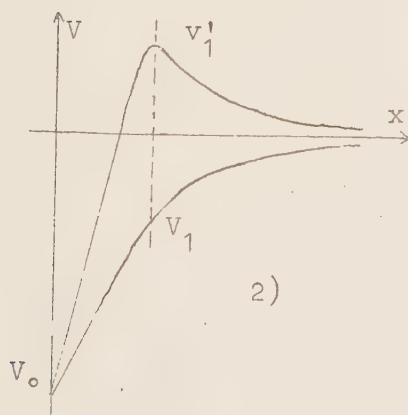
Etant donné les distances à l'électrode auxquelles sont situées les couches envisagées, (quelques Å) il est indispensable d'étudier l'évolution du phénomène lorsque l'on s'éloigne de l'électrode et en particulier la variation de A dans la couche diffuse de GOUY. Nous allons donc rechercher jusqu'à quelle distance l'effet est appréciable.

B. Evolution avec la distance

Nous avons jusque là déterminé une valeur maximum possible pour la quantité A au niveau de la couche adsorbée. Si l'on se re-



porte au schéma de STERN dans le cas d'une électrode négative, on constate qu'une représentation exacte de la variation du potentiel serait plutôt du type 2. (figure ci-contre) Il est certain que les courbes perçant l'axe des x fourniront le phénomène le plus important. (cas des plus forts garnissages)



Quand on s'écarte de l'électrode, il est possible d'utiliser la courbe de GOUY donnant la variation du potentiel dans la couche diffuse ; la courbure diminuant le long de cette courbe lorsque x augmente, le terme A décroîtra. L'évaluation de $\frac{d^2V}{dx^2}$ le long de cette courbe nous permet de suivre les variations de A. Il sera sans doute impossible de retrouver ainsi la valeur calculée précédemment au niveau de la

discontinuité car la courbure de la courbe de GOUY au point d'abscisse x_1 (figure ci-dessus) ne rend pas compte du raccordement avec la droite d'HELMHOLTZ comme le voudrait le second schéma.

Néanmoins, nous allons utiliser cette courbe dans la couche diffuse, en excluant le voisinage du raccordement. Cette étude se subdivisera en quatre parties:

- a) rappel des équations de GOUY.
- b) choix des paramètres.
- c) détermination de V_1 .
- d) résultats.

a) RAPPEL des équations de GOUY.

Ces dernières ont été mentionnées au début de la deuxième partie. Nous les rappelons pour cohérence de ce calcul.

$$(113) \quad V = \frac{2kT}{ze_0} \text{Log} \frac{1 + C e^{-\chi x}}{1 - C e^{-\chi x}}$$

$$(114) \quad \chi^2 = \frac{8 \pi n z^2 e_0^2}{\epsilon k T}$$

$$(115) \quad \rho = n z e_0 \left(e^{\frac{-ze_0 V}{kT}} - e^{\frac{ze_0 V}{kT}} \right)$$

$$(116) \quad \frac{d^2 V}{dx^2} = - \frac{4 \pi \rho}{\epsilon}$$

La dérivation de la relation (113) conduit à:

$$(117) \quad \frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{4 k T}{z e_0} C \chi^2 e^{-\chi x} \frac{1 + C^2 e^{-2\chi x}}{(1 - C^2 e^{-2\chi x})^2}$$

Il importe de préciser d'abord les valeurs d'un certain nombre de constantes et de grandeurs figurant dans ces relations. Les constantes sont; (en ues)

$$\begin{aligned}e_o &= 4,8 \cdot 10^{-10} \\k &= 1,37 \cdot 10^{-16} \\T &= 300 \\z &= 3 \quad (\text{pour le } \text{Ti}^{3+})\end{aligned}$$

b) Choix des paramètres

Il reste à préciser:

C constante arbitraire des relations (113) et (117)

n nombre d'ions par cm^3 de solution (dépend de la concentration)

ϵ constante diélectrique de l'électrolyte (compris entre 1 et 80)

χ quantité dépendant de n et ϵ ,

et quatre grandeurs caractéristiques du point où se trouve l'ion, à savoir:

x son abscisse,

V potentiel en ce point (lié à la densité de courant),

ρ densité cubique de charge,

$\frac{d^2V}{dx^2}$ dérivée seconde (liée à la courbure).

Nous allons conduire ce calcul de la manière suivante:

nous définirons d'abord la courbe (113) en calculant les constantes C et χ ; cela nécessite la connaissance de l'un de ses points M (x_m, V_m). L'évolution de d^2V/dx^2 sera ensuite étudiée le long de cette courbe. C et χ dépendant de n et ϵ , nous commencerons par donner des valeurs vraisemblables à ces deux quantités.

Nous prendrons pour le nombre n de molécules par cm^3 de solution les valeurs: $6 \cdot 10^{17}$, $6 \cdot 10^{18}$, $6 \cdot 10^{19}$ et $6 \cdot 10^{20}$ correspondant respectivement aux concentrations $10^{-3}N$, $10^{-2}N$, $10^{-1}N$ et N.

Les valeurs de ϵ sont mal connues. Les auteurs prennent souvent la constante diélectrique de l'eau pure $\epsilon = 80$ ou des valeurs comprises entre 80 et 1 (constante diélectrique du vide). HUCKEL (1925) a proposé une relation linéaire entre ϵ et n ; sachant que pour l'eau

pure $\epsilon = 80$ et $n = 0$, et en admettant avec HARNED (1926) que la constante diélectrique d'une solution de HCl 4 N est nulle, on obtient:

$$(118) \quad \epsilon = 80 - 3,33 \cdot 10^{-20} n.$$

On aura donc pour les diverses concentrations:

$$(119) \quad \begin{array}{ll} n_1 = 6 \cdot 10^{17} & \epsilon_1 = 79,98 \\ n_2 = 6 \cdot 10^{18} & \epsilon_2 = 79,80 \\ n_3 = 6 \cdot 10^{19} & \epsilon_3 = 78,00 \\ n_4 = 6 \cdot 10^{20} & \epsilon_4 = 60,00 \end{array}$$

Nous avons mentionné la nécessité de connaître un point M (x_m, V_m). On peut penser prendre un point à une distance suffisante de l'électrode pour que le potentiel V_m soit mesurable, mais cela ne permettrait pas de déterminer C, car la courbe de GOUY admet l'axe ox comme asymptote.

La méthode la plus simple consiste alors à prendre M au niveau du plan extérieur d'HELMHOLTZ c'est-à-dire au niveau de la discontinuité. (à l'abscisse $x = 0$ sur la courbe de GOUY) Cela n'est pas incompatible avec les remarques des pages 67 et 68, car il s'agit ici d'utiliser ce point pour déterminer les constantes C et χ et non pour calculer d^2V/dx^2 . Il faut évidemment connaître le potentiel V_1 dans le plan d'HELMHOLTZ. Nous avons déjà signalé que son signe pouvait être variable selon le garnissage (le cas le plus intéressant étant celui où le potentiel V_1 est de signe opposé au potentiel d'électrode).

c) Détermination du potentiel V_1 .

Nous utiliserons la théorie de STERN (en particulier la relation 69), le calcul de la charge d'une couche d'ions jointifs (effectuée précédemment) et des valeurs expérimentales de capacité de double couche. On n'a pas de mesures directes de capacité de double couche pour les ions étudiés mais on peut procéder par analogie: FRUMKIN a montré qu'il existe deux paliers dans le tracé de la courbe capacité en fonction du potentiel dans le cas de HCl; ils correspondent respectivement à l'adsorption des ions Cl^- et H^+ . Les valeurs de capacité associées

sont $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ et $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$; nous adopterons, pour Ti^{3+} , la seconde quantité $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2 = 1,8 \cdot 10^7 \text{ ues}$. Signalons d'autres résultats: BRODD et HACKERMAN (1957) et COSTA (1962) obtiennent par des méthodes différentes $32,9$ et $28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour le cuivre; BRODD trouve également $28,8$ pour le nickel. Il apparait donc que les valeurs mesurées pour les cations sont de l'ordre de 20 à $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Nous supposerons en outre que l'électrode est au potentiel $V_0 = -1$ volt (DARMOIS 1960). La relation (69):

$$(69) \quad \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \frac{\epsilon_1}{4 \pi \delta} (V_0 - V_1) - \sqrt{\frac{2n\epsilon_2 kT}{\pi}} \text{Sh} \frac{z e_0 V_1}{2 k T}$$

établie pour le processus à l'anode, s'applique sans modification dans notre cas, comme nous allons le montrer.

On peut exprimer la densité de charge totale apparue sur l'électrode au moyen de la capacité mesurée et du potentiel V_0 de la cathode par rapport à la solution:

$$(120) \quad \sigma = \frac{1}{300} \cdot 1,8 \cdot 10^7 = 6 \cdot 10^4 \text{ ues}.$$

De même nous calculons σ_1 dans notre hypothèse d'un garnissage d'ions solvatés jointifs au moyen de la relation (108):

$$(121) \quad \sigma_1 = \frac{z e}{2\alpha^2 \sqrt{3}} = \frac{3 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}}{2 (3,3 \cdot 10^{-8})^2 \sqrt{3}} = 0,375 \cdot 10^6 \text{ ues}.$$

La détermination du signe de σ_2 se fait en distinguant deux cas selon le signe de V_1 : (figure page 67)

- si V_1 est négatif, σ_1 est positif mais inférieur à σ ; σ_2 est par conséquent positif; comme $ze > 0$ et $V_1 < 0$, il faut prendre le signe moins devant le Sh.
- si V_1 est positif, (noté V'_1 sur la figure) σ_1 est positif et supérieur à σ ; σ_2 est donc négatif; mais V_1 ayant changé de signe, il faut encore prendre le signe moins devant le Sh.

L'équation (69) s'écrit donc:

$$(122) \quad 6 \cdot 10^4 = 0,375 \cdot 10^6 - \sqrt{\frac{2 n e_2 k T}{\pi}} \operatorname{Sh} \frac{z e_0 V_1}{2 k T},$$

et montre immédiatement que l'on est dans le cas des forts garnissages. ($V_1 > 0$, représenté par V_1' sur la figure de la page 67)

Les valeurs de V_1 pour les diverses concentrations envisagées, (119), sont alors:

(123)	pour	$n_1 = 6 \cdot 10^{17}$	$V_1 = 108,4 \text{ mV}$
		$n_2 = 6 \cdot 10^{18}$	$V_2 = 88,7 \text{ mV}$
		$n_3 = 6 \cdot 10^{19}$	$V_3 = 69,2 \text{ mV}$
		$n_4 = 6 \cdot 10^{20}$	$V_4 = 51,5 \text{ mV}.$

Nous trouvons par conséquent, avec nos hypothèses, un potentiel au niveau de la couche adsorbée de l'ordre de 50 à 100 mV, et dont la valeur varie en sens inverse de la concentration. Ces résultats sont conformes à ceux de BREITER KLEINEMAN et DELAHAY (1958).

Nous avons répété ce calcul pour les ions secs; ces derniers étant plus petits, σ_1 est encore plus élevé que dans l'estimation précédente et V_1 reste par conséquent positif. On obtient ainsi:

(124)	$V_1 = 163 \text{ mV}$
	$V_2 = 143 \text{ mV}$
	$V_3 = 124 \text{ mV}$
	$V_4 = 106 \text{ mV}.$

DARMOIS(1960) indique que l'on trouverait une valeur négative de V_1 pour des ions ayant un plus grand rayon; l'équation (122) donnerait en effet un Sh négatif pour une valeur suffisamment élevée de α . Ce serait par exemple le cas pour les terres rares qui possèdent également une couche interne incomplète et pour lesquelles la méthode précédente est susceptible d'être appliquée.

d) Résultats

Il est maintenant possible de calculer d^2V/dx^2 et A en différents points de la courbe de GOUY au moyen de la relation (117). On effectue ce calcul, pour chaque concentration, en évaluant d'abord les constantes C et χ correspondantes, ce qui revient à écrire que chacune des courbes passe respectivement par l'un des points $(0, V_1)$, $(0, V_2)$, $(0, V_3)$ ou $(0, V_4)$. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de d^2V/dx^2 en ues, A en ua, pour diverses distances x en Å et diverses concentrations n.

(125)	$n_1 = 6 \cdot 10^{17}$		x	$\frac{d^2V}{dx^2}$	A
			<u>0</u>		<u>14080,00</u> 10^{-6}
			5	229,820 10^8	397,38 10^{-6}
			10	57,937 10^8	100,18 10^{-6}
			50	2,668 10^8	4,61 10^{-6}
			100	0,499 10^8	0,86 10^{-6}
	$n_2 = 6 \cdot 10^{18}$		<u>0</u>		<u>14110,00</u> 10^{-6}
			10	50,920 10^8	88,04 10^{-6}
			50	0,825 10^8	1,43 10^{-6}
			100	0,006 10^8	0,01 10^{-6}
	$n_3 = 6 \cdot 10^{19}$		<u>0</u>		<u>14430,00</u> 10^{-6}
			50	1,027 10^4	1,77 10^{-10}

(les valeurs soulignées correspondent à l'évaluation directe de A au niveau de la discontinuité)

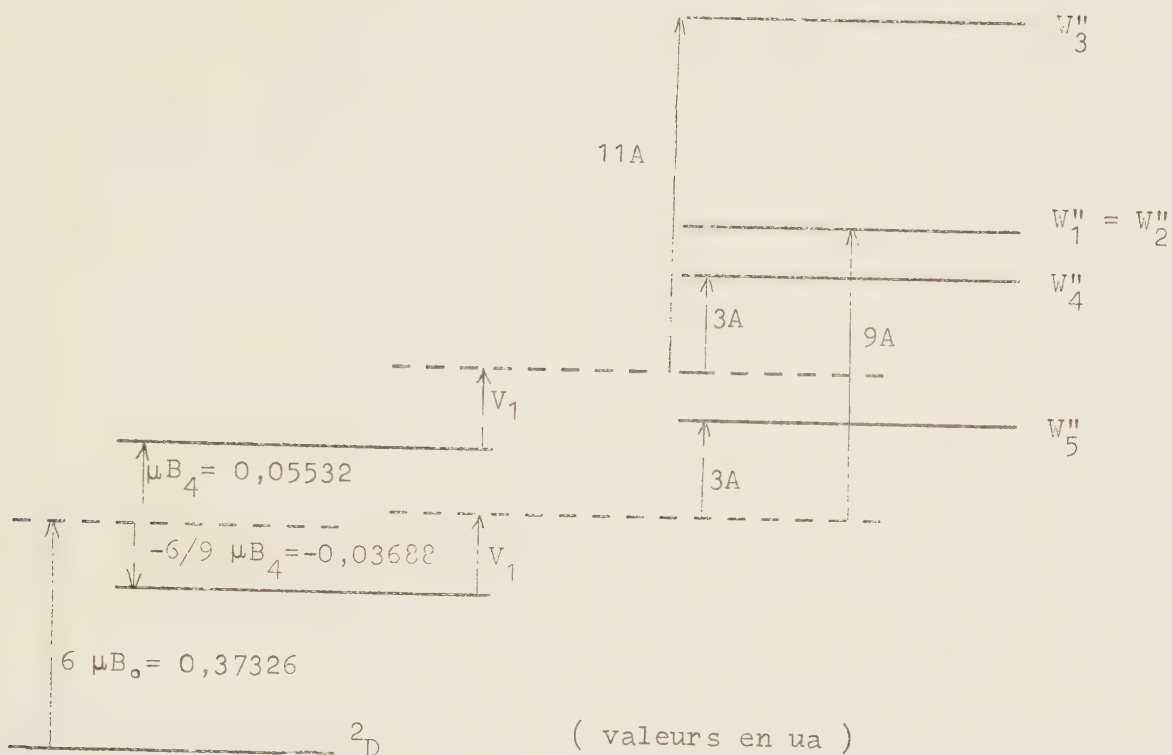
Le tableau ci-dessus suggère plusieurs remarques:

- La quantité A dont dépend linéairement la scission mise en évidence décroît très rapidement dans les 5 Å suivant la couche d'ions adsorbés. L'évaluation de A, par l'intermédiaire de la courbe de GOUY, au point $x = 0$ n'aurait pas de sens; A serait infiniment grand. Nous avons indiqué pour valeur maximum de A la valeur calculée page 66 à l'aide d'une couche d'ions solvatés contigus. Il apparaît donc, compte tenu de l'épaisseur très faible de la couche où A conserve une valeur importante, que l'effet mis en évidence dans ce travail a peu de chance d'être observable.
- L'influence de la concentration apparaît clairement: une augmentation de concentration accélère la décroissance de A; en particulier, si A est appréciable pour n_1 ($10^{-3}N$) et le reste peut-être pour n_2 ($10^{-2}N$), il ne l'est absolument plus pour n_3 ($10^{-1}N$) et à fortiori pour n_4 (N). Il faudrait donc procéder, lors d'une éventuelle mise en évidence expérimentale, en solution diluée.

C. Etude de la séparation des niveaux en fonction de la distance

La scission des niveaux d'énergie d'un ion de transition à un seul électron 3d, solvaté, et soumis à un champ inhomogène, a été exprimée (100) en fonction des termes de champ cristallin et de potentiel quadratique. On a constaté alors qu'il y avait simple addition des énergies déterminées séparément pour chacune des deux perturbations. Il suffit de calculer dans le cas du titane trivalent les énergies mises en jeu.

Le schéma de scission pour le Ti^{3+} est le suivant:



(valeurs en ua)

Le terme de champ cristallin $-\frac{6}{9} \mu B_4$ agit dans le sens d'une stabilisation, alors que tous les termes de potentiel quadratique agissent en sens opposé; donc l'ion se déstabilise en approchant de l'électrode. Le niveau fondamental est le niveau W''_5 car dans l'expression (100) il correspond à la fois aux plus faibles énergies de champ cristallin et de potentiel quadratique.

En fonction des résultats précédents, il est possible de calculer la séparation des niveaux aux distances 5, 10, 50, et 100 Å. Cela nécessite outre la connaissance de A , celle de V_1 si l'on veut déterminer l'énergie de chacun d'eux. Nous avons évalué cette quantité en ces points à l'aide de l'équation de GOUY:

(126)	$n_1 = 6 \cdot 10^{17}$	$x(\text{\AA})$	$V_1(\text{ua})$
		0	1,1949
		5	0,4842
		10	0,3544
		50	0,0819
		100	0,0171
	$n_2 = 6 \cdot 10^{18}$	0	0,9777
		10	0,4802
		50	0,00284
		100	0,000016

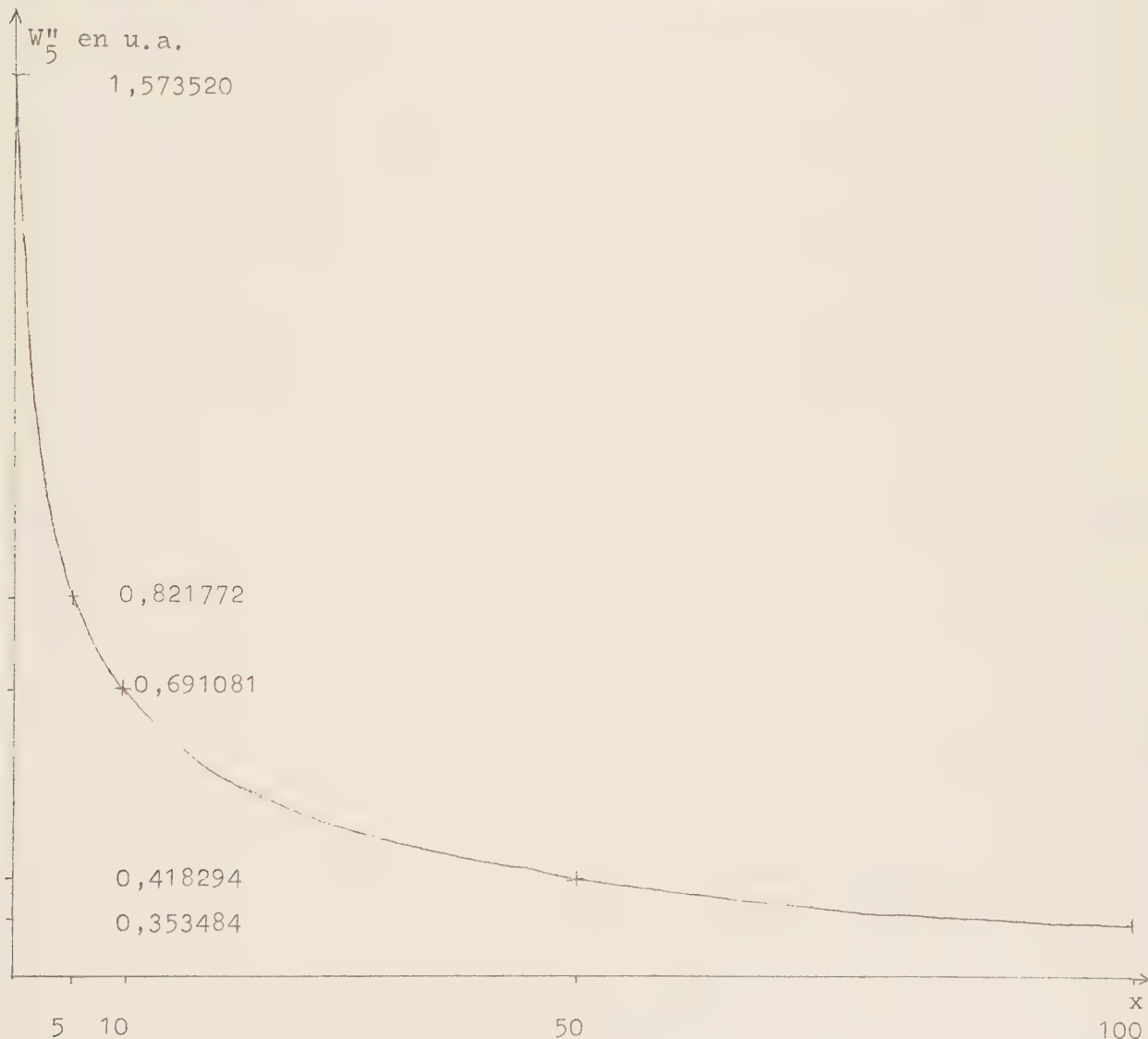
Les valeurs de V_1 tabulées ci-dessus, jointes à celles de A (125) permettent de dresser le tableau des énergies des différents niveaux:

niveaux en fonction de la distance (Ti^{3+} , $n = 6 \cdot 10^{17}$)

(127)	$x(\text{\AA})$	$W_1'' = W_2''$	W_3''	W_4''	W_5''
	0	1,658000	1,778360	1,665720	1,573520
	5	0,824156	0,917151	0,913972	0,821772
	10	0,691682	0,784082	0,783280	0,691081
	50	0,418322	0,510531	0,510494	0,418294
	100	0,353488	0,445690	0,445683	0,353483

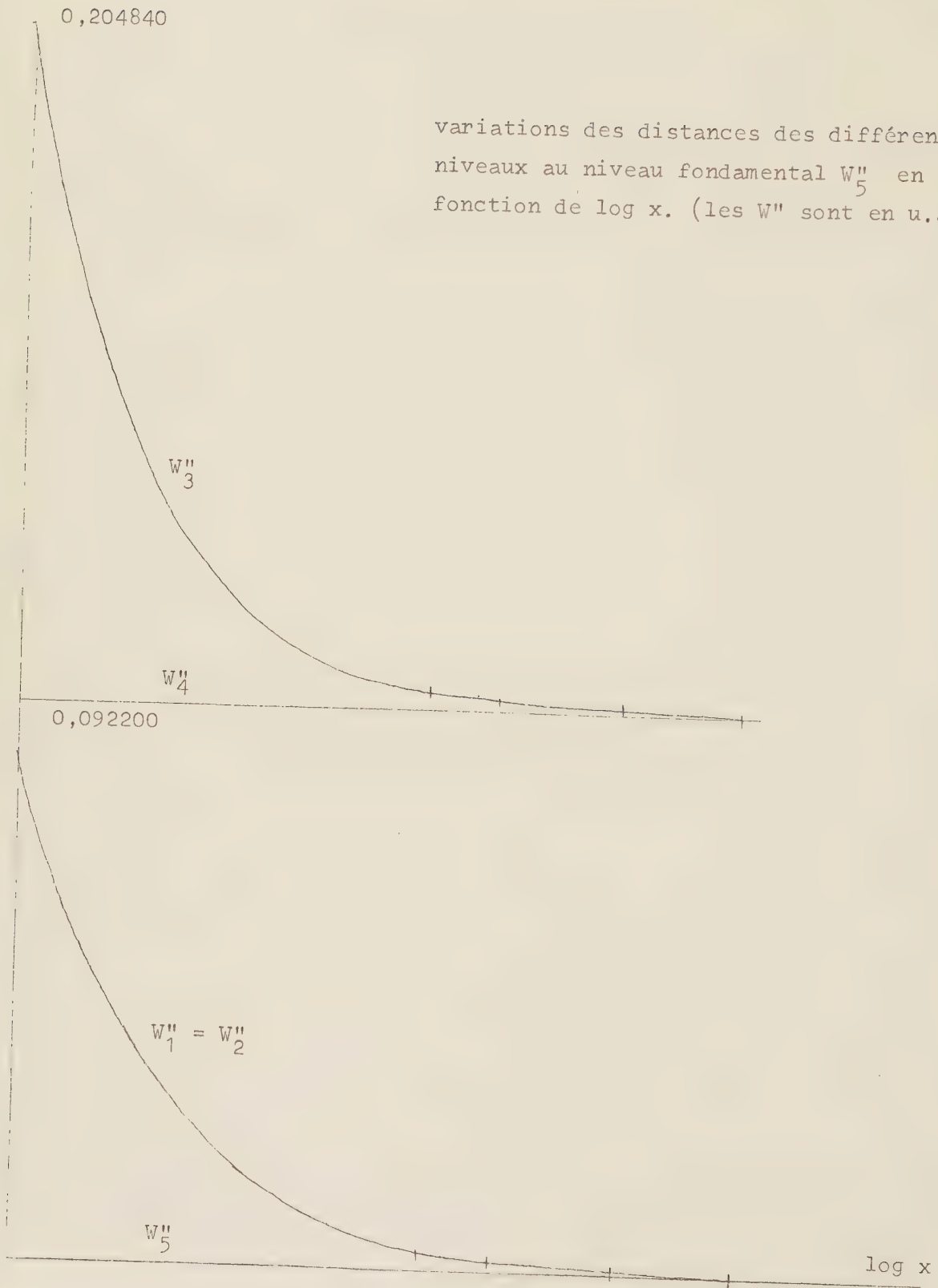
(les énergies trouvées sont exprimées en unités atomiques)

Le tableau (127) permet d'étudier le comportement d'un niveau (le niveau fondamental W_5'' par exemple) et d'évaluer la séparation entre niveaux en fonction de la distance x . Les valeurs μB_0 et V_1 n'interviennent que dans le premier point; dans le second elles disparaissent par soustraction. Nous représenterons d'abord la variation de l'énergie du niveau W_5'' en fonction de la distance à l'électrode. (en $\text{\AA}$)



Etant donné la forte courbure des autres niveaux au voisinage de l'abscisse $x = 0$, nous avons tracé sur un deuxième graphique les séparations $W_1'' - W_5''$, $W_2'' - W_5''$, $W_3'' - W_5''$.

variations des distances des différents
niveaux au niveau fondamental W_5'' en
fonction de $\log x$. (les W'' sont en u.a.)



Les courbes de la page précédente montrent que la transition de champ cristallin est maintenue tout au long de la région étudiée; ce résultat apparaissait d'ailleurs d'après la forme des équations (100). Cette transition ne disparaîtrait que dans la zone d'HELMHOLTZ, épaisse d'environ $3,5 \text{ \AA}$, et où les ions sont secs. Rappelons à ce propos que les abscisses figurant dans les tracés des pages antérieures sont rapportées au plan extérieur d'HELMHOLTZ et non pas à l'électrode. Les distances vraies à l'électrode seraient donc $x + 3,5 \text{ \AA}$.

A partir de la distance $x = 5 \text{ \AA}$, seuls des élargissements des bandes de champ cristallin ou de faibles déplacements des maxima d'absorption pourraient être observés dans le visible. Par contre des transitions entre W_3'' et W_4'' d'une part, W_1'' et W_5'' correspondraient à des longueurs d'onde centimétriques, à environ $100 \text{ \AA}$ de l'électrode. Le graphique ci-dessous montre l'évolution de $(W_3'' - W_4'')^{-1}$ et $(W_1'' - W_5'')^{-1}$ lorsque la distance croît de 0 à $100 \text{ \AA}$. (Les W'' sont en kaisers)



C O N C L U S I O N

Nous avons tenté, dans ce travail, d'appliquer la méthode du champ cristallin liquide à l'étude du processus électrochimique. Nous avons tout d'abord déterminé la scission de champ cristallin pour les ions de métaux de transition à un, deux, huit et neuf électrons 3d. Les calculs numériques pour les ions Ti^{3+} et Cu^{2+} ont conduit à la détermination des paramètres distance et moment dipolaire de l'édifice de solvatation. Ce dernier est un octaèdre régulier pour le titane et un octaèdre allongé selon l'axe oz pour le cuivre.

Dans la seconde partie nous avons étudié l'effet de la courbure du potentiel au voisinage de l'électrode sur les niveaux d'énergie de l'ion sec ou solvaté. Cet effet est introduit comme une perturbation du premier ordre s'ajoutant, dans le cas de l'ion solvaté, à la perturbation de champ cristallin. La scission correspondante des niveaux d'énergie des ions à un deux huit ou neuf électrons 3d est presque complète; il ne reste qu'un seul doublet dans le problème à un électron, et deux dans le problème diélectronique. Nous avons remarqué, au cours du calcul, que l'effet est indépendant de la direction de perturbation lorsque l'ion est sec ou coordonné aux molécules d'eau selon un octaèdre régulier. Il n'en est plus de même si l'octaèdre est déformé comme dans le cas du cuivre bivalent.

Les énergies perturbées obtenues dans le problème de l'ion Ti^{3+} régulièrement coordonné étant la somme des énergies de champ cristallin et de potentiel quadratique de l'ion sec, un calcul numérique a

permis l'étude de la scission des niveaux en fonction de la distance à l'électrode et de la concentration de la solution. Une telle étude pourra être étendue aux autres ions envisagés.

Il nous a donc été possible d'étudier théoriquement un effet spécifique de la brusque variation de courbure de la fonction potentiel-distance sur les niveaux d'énergie d'un ion de transition. La scission correspondante peut par conséquent permettre d'atteindre, en principe, le terme d^2V/dx^2 utile pour les études électrochimiques. L'intérêt de ce résultat réside en outre dans la possibilité de déterminer les liens entre les barrières de potentiel au voisinage des électrodes et des facteurs expérimentaux tels que concentration et densité de courant.

En effet, il est apparu expérimentalement une différence dans le comportement électrochimique de certains ions concernés ou non par l'effet étudié. Ainsi les ions Cu^+ et Cu^{2+} possédant respectivement 10 électrons 3d (couche saturée) et 9 électrons 3d (équivalents à un trou) ont été étudiés, en particulier par Mme LAFORGUE-KANTZER (1955), qui a montré cette distinction par une étude cinétique. Ce travail a établi que la barrière de potentiel au voisinage de l'électrode semble avoir une hauteur constante pour Cu^+ , c'est-à-dire indépendante de facteurs tels que concentration et densité de courant, et variable pour Cu^{2+} selon ces mêmes facteurs. Cela s'expliquerait en remarquant que l'effet étudié déterminerait pour l'ion Cu^{2+} une déstabilisation variable selon les données expérimentales et s'ajoutant à la barrière de potentiel; ce phénomène n'aurait pas lieu dans le cas de l'ion Cu^+ dont les niveaux ne sont pas sensibles à l'effet quadratique.

Il est également possible d'envisager d'autres applications: l'étude de l'altération des transitions de champ cristallin ou celle de l'existence de transitions entre niveaux de potentiel quadratique. Ces deux orientations nécessiteraient des observations de tranches très minces de solution et situées très près de l'électrode. Aussi nous orienterons-nous d'abord sur l'étude des barrières de potentiel.

Indiquons, pour terminer, quelques extensions possibles de la méthode développée dans ce travail. On peut d'une part choisir un solvant non aqueux et d'autre part étudier, outre les différents ions de la première série de transition, d'autres éléments à couches internes incomplètes. (cas des terres rares par exemple) Cela peut contribuer à accroître l'épaisseur de la région utile si les ions envisagés sont de dimension plus élevée que les précédents. Signalons, en outre, l'éventuelle possibilité d'interpréter les interactions avec les parois ainsi que les potentiels de surface.

B I B L I O G R A P H I E

- BALLHAUSEN C.J., Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 29, n°4 (1954)
- BALLHAUSEN C.J., Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 29, n°8 (1955)
- BALLHAUSEN C.J. and ANCMON E.M., Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 31, n°9 (1958)
- BALLHAUSEN C.J., "Intr. Ligand field theory" (Mc Graw Hill, New-York 1962)
- BERNAL J.D. and FOWLER R.H., J. Chem. Phys., 1, 55, (1933)
- BETHE H., Annalen der Physik, (5), 3, 133, (1929)
- BJERRUM J. BALLHAUSEN C.K. and JORGENSEN C.K., Acta Chem. Scand., 8, 1275, (1954)
- BOCKRIS J.O.M. and KORTUM G., "Textbook of Electrochemistry" (Elsevier New-York 1951)
- BOSE A. CHAKRAVARTY A.S. and CHATTERJEE R., Ind. Jour. Phys. 33, 325, (1959)
- BOSE A. CHAKRAVARTY A.S. and CHATTERJEE R., Proc. Roy. Soc. A 255, 145, (1960)
- BOSE A. CHAKRAVARTY A.S. and CHATTERJEE R., Proc. Roy. Soc. A 261, n° 1304, 43 (1961)
- BREITER M. KLEINEMAN M. and DELAHAY P., Jour. Chem. Phys. 5, 5111, (1958)
- BRODD R.J. and HACKERMAN N., Jour. Electrochem. Soc., 104, n°12, (1957)
- CONDON E.U. and SHORTLEY G.H., "Theory of Atomic Spectra" (Camb. Univ. Press London 1935)
- CORSON E.M., "Perturbation Methods in Quantum Mechanics" (Blackie & Son London 1951)
- COSTA., Comptes rendus Acad. Sciences, 254, 2973, (1962)
- DARMOIS E. et DARMOIS G., "Electrochimie Théorique" (Masson Paris 1960)
- EVANS R.C., "Chimie et Structure cristalline" (Camb. Univ. Press, trad. Dunod, Paris 1954)

- EYRING H. WALTER J. and KIMBALL G.E., " Quantum Chemistry" (John Wiley New-York 1954)
- FELSENFELD G., Proc. Roy. Soc. Lond., A 236, 506, (1956)
- FRUMKIN A., Electrochimica Acta 5, n°4, 265, (1961)
- GURNEY R.W., " Ions in solution" (Univ. Press Camb. 1936)
- GURNEY R.W., " Ionic processes in solution " (Mc Graw Hill New-York 1953)
- HARFED H.S., J. Am. Chem. Soc. 48, 326, (1926)
- HARTMANN H. und ILSE F.E., Z. Naturforschg. 6a, 751, (1951)
- HARTMANN H. und SCHLAFFER H.L., Z. Anorg. Allg. Chem., 289, 40 (1957)
- HARTMANN H. und MULLER H., Disc. Far. Soc., n° 26, 49, (1958)
- HUCKEL , Physik Z., 26, 93, (1925)
- ILSE F.E. und HARTMANN H., Zeit. Phys. Chem., 197, 239, (1951)
- JORGENSEN C.K., Acta Chem. Scand., 9, 1362, (1955)
- JORGENSEN C.K., Acta Chem. Scand., 10, 887, (1956)
- JORGENSEN C.K., Acta Chem. Scand., 10, 1505, (1956)
- JORGENSEN C.K., Disc. Far. Soc., n°26, 110, (1958)
- KAPUSTINSKIJ A.F., Zh.fiz.Khim.SSSR, 32, 1648, (1958)
- KOTANI M. AMEMIYA A. SIMOSE T., Proc. phys. math. Soc. Japan, 20, extra n°1, (1938)
- LAFORGUE-KANTZER D., Jour. Chim. Phys., 52, n°4, (1955)
- LIEHR A.D., BALLHAUSEN C.J., Phys. Rev., 106, 1161, (1957)
- LIEHR A.D., BALLHAUSEN C.J., Annals of Phys. N.Y., 6, 134, (1959)
- LIEHR A.D., J. Phys. Chem., 64, 43, (1960)
- LOW W., Z. Phys. Chem., 13, 107, (1957)
- MAKI G., Spectrochim. Acta., 10, 221, (1957)
- MAKI G., J. Chem. Phys. 28, 651, 1621, (1958)
- MAKI G., J. Chem. Phys. 29, 1129, (1958)
- MICHIELSEN-EFFINGER J., Thèse 3ème cycle Paris (1960)
- MICHIELSEN-EFFINGER J., C.R. Acad. Sci. Tr. 252, n°5, 673, (1961)
- MICHIELSEN-EFFINGER J., Bull.Soc. Chim. Fr. n° 11-12, 2273, (1962)
- MICHIELSEN-EFFINGER J., Bull.Soc. Chim. Belg., 71, n°5-6, 276, (1962)

- MOOKHERJI A. and CHHONKAR.N.S., Ind. Jour. Phys., 33, 74, (1959)
- MOOKHERJI A. and CHHONKAR M.S., Ind. Jour. Phys., 34, 147, (1960)
- MOTT N.F. PARSONS R. and WATTS-TOBIN R.J., Philo. Mag. 7, n°75, 483 (1962)
- ORGEL L.E., J. Chem. Soc., 4756, (1952)
- ORGEL L.E., " Int.to Transition Metal Chem. Ligand field theory" (Methuen Lond. trad. Dunod 1964)
- PAPPALARDO R., Mol. Spectroscopy, 6, 554, (1961)
- PAULING L. and WILSON E.B., " Int. Quant. Mechanics" (Mc Graw Hill New-York, 1935)
- PHILIPPS J.C., J. Phys. Chem. Solids, 11, 226, (1959)
- PRYCE M.H.L. RUNCILMAN W.A., Disc. Far. Soc., 26, 34, (1958)
- SLATER J.C., Phys. Rev., 36, 57, (1930)
- TANABE Y. SUGANO S., J. Phys. Soc. Japan, 2, 753, 766 (1954)
- VAN VLECK J.H., " Theory of electric and magnetic susceptibilities" (Clarendon Press, Oxford, 1932)
- VAN VLECK J.H., Phys. Rev., 41, 208, (1932)
- VAN VLECK J.H., J.Phys. Chem., 41, 67, (1937)
- VAN VLECK J.H., J.Chem. Phys., 7, 61, (1939)
- VAN PANTHALEON VAN ECK C.L., Thesis, Leiden (1958)

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. JANIN

LAFORGUE

GRANDMONTAGNE

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer:

LYON, le 1 juillet 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

